

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN**  
**FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA**



**Tesis**

**ESTUDIO DE CEMENTOS HÍBRIDOS MEDIANTE SUSTITUCIÓN DE  
RESIDUOS INDUSTRIALES, EN PRESENCIA DE LOS CEMENTOS  
PÓRTLAND Y SULFOALUMINOSO**

**Por  
LUIS OTERO RODRÍGUEZ**

**como requisito parcial para obtener el grado de  
MAESTRÍA EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA CON ORIENTACIÓN EN  
MATERIALES**

**Agosto 2021**

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN**

**FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA**

**SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO**



**Tesis**

**ESTUDIO DE CEMENTOS HÍBRIDOS MEDIANTE SUSTITUCIÓN DE  
RESIDUOS INDUSTRIALES, EN PRESENCIA DE LOS CEMENTOS  
PÓRTLAND Y SULFOALUMINOSO**

**Por  
LUIS OTERO RODRÍGUEZ**

**como requisito parcial para obtener el grado de  
MAESTRÍA EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA CON ORIENTACIÓN EN  
MATERIALES**

**San Nicolás de los Garza, Nuevo León, México**

**Agosto 2021**



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA

**Universidad Autónoma de Nuevo León**  
**Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica**  
**Subdirección de Estudios de Posgrado**

Los miembros del Comité de Tesis recomendamos que la Tesis **"ESTUDIO DE CEMENTOS HÍBRIDOS MEDIANTE SUSTITUCIÓN DE RESIDUOS INDUSTRIALES, EN PRESENCIA DE LOS CEMENTOS PORTLAND Y SULFOALUMINOSO"**, realizada por el alumno **LUIS OTERO RODRÍGUEZ**, con número de matrícula 2032330, sea aceptada para su defensa como requisito para obtener el grado de Maestro en Ciencias de la Ingeniería con Orientación en Materiales.

El Comité de Tesis

*Lauren Y. Gómez Z.*

Dra. Lauren Yolanda Gómez Zamorano

Director

*Edén Amaral Rodríguez Castellanos*

Dr. Edén Amaral Rodríguez Castellanos

Revisor

*Jorge Leobardo Acevedo Dávila*

Dr. Jorge Leobardo Acevedo Dávila

Revisor

Vo. Bo.

*Dr. Simón Martínez Martínez*

Subdirector de Estudios de Posgrado

146

San Nicolás de los Garza, Nuevo León, junio de 2021



Ciudad Universitaria Pedro de Alvarado, C.P. 66455, A.P. 070 Suc. "F"  
San Nicolás de los Garza, Nuevo León, México. Tel. (81) 8332 0908 /  
Comu. 8329 4020 / Fax (81) 8332 0904

## **AGRADECIMIENTOS**

En la presente sección quiero agradecer tanto a las personas como instituciones que me han apoyado para alcanzar este logro profesional.

A mi madre y mi padre por brindarme su amor y apoyo incondicional en todo momento, haciendo más amena esta distancia que nos separa y siempre estar ahí para mí.

A mi hermano, por apoyarme en mis decisiones y estar presente siempre que lo he necesitado.

A mi esposa Ari, porque desde que la conocí en este país lejos de casa supe que era la persona que quería que me acompañara a dar los pasos juntos por la vida y ha hecho que sea mucho más placentera, por todo su amor y sostén.

A la Dra. Lauren Y. Gómez Zamorano, por todo el apoyo y conocimiento que me ha brindado para la realización de esta tesis, además que le agradezco su calidad como persona.

A mi amiga Amy y mis compañeras del laboratorio de cementos y concretos: Loth, Erika, Adriagni y Soorya con las que he tenido la oportunidad de trabajar y he recibido todo su apoyo en este tiempo.

A todos los doctores del posgrado que tuve la oportunidad de conocer y que me brindaron sus conocimientos y experiencias en las materias impartidas.

A todos mis compañeros del posgrado de FIME y en especial a los de mi semestre, con los cuales compartí buenos momentos y nos ayudamos mutuamente, no dejando de mencionar a José Olmos, Yordano, Claudia, Juan José y Germán.

A la Universidad Autónoma de Nuevo León y la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica, por haberme dado la oportunidad de cursar esta maestría en sus instalaciones.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), por el financiamiento de esta investigación.

A los doctores y las instalaciones de COMIMSA y el CIIA que me permitieron utilizar sus equipos para la realización de la caracterización de mis muestras, especialmente al Dr. Josué Aguilar y el Dr. Jorge Acevedo, que sentí con más fuerza su apoyo.

A toda mi familia por el apoyo brindado en este paso que di en mi vida y por siempre estar pendiente de cómo me va saliendo todo, tanto en lo personal como profesional.

## DEDICATORIA

*A mi madre Anabel Rodríguez Torres y mi padre Rodovaldo Otero Pérez, se lo orgullosos que están porque su hijo ha sabido crecerse y eso se lo debo al amor, dedicación y enseñanza que me han brindado he inculcado desde pequeño y me han ayudado a cada día ser mejor persona. La distancia ha sido un duro obstáculo en estos tiempos, pero pronto podremos celebrar este triunfo juntos.*

*A mi esposa Ari, que se lo feliz que está porque dedique mi esfuerzo y tiempo en el mundo de la investigación.*

*A toda mi familia y amigos.*

## CONTENIDO

---

1.	INTRODUCCIÓN.....	13
2.	ANTECEDENTES .....	17
2.1	Cemento Pórtland Ordinario (CPO) .....	17
2.1.1	Proceso de fabricación y materias primas .....	17
2.1.2	Principales fases del clínker de cemento Pórtland .....	19
2.1.2.1	Silicato tricálcico .....	19
2.1.2.2	Silicato dicálcico .....	19
2.1.2.3	Aluminato tricálcico.....	19
2.1.2.4	Ferroaluminato de calcio .....	20
2.1.3	Hidratación del cemento Pórtland.....	20
2.2	Cemento Sulfoaluminoso (CSA) .....	21
2.2.1	Proceso de fabricación .....	21
2.2.2	Materias primas .....	22
2.2.3	Hidratación del cemento sulfoaluminoso .....	23
2.2.4	Reacciones y productos de hidratación.....	23
2.2.5	Relación agua/cemento .....	25
2.3	Materiales Cementicios Suplementarios (MCSs) .....	26
2.3.1	Ceniza volante (CV).....	27
2.3.2	Escoria granulada de alto horno (EGAH) .....	29
2.3.3	Mezclas de cemento Pórtland ordinario (CPO) y ceniza volante (CV).....	31

2.3.4	Mezclas de cemento Pórtland ordinario (CPO) y escoria granulada de alto horno (EGAH) .....	33
2.3.5	Utilización de materiales cementicios suplementarios (MCSs) en la síntesis y elaboración del cemento sulfoaluminoso (CSA) .....	35
2.4	Activadores alcalinos .....	38
2.4.1	Hidróxido de sodio (NaOH) .....	39
2.4.2	Silicato de sodio ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) .....	40
2.4.3	Sulfato de sodio ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) .....	41
2.5	Cementos activados alcalinamente (CAA) .....	42
2.6	Cementos híbridos .....	44
2.6.1	Hidratación de cementos híbridos base escoria granulada de alto horno con cemento Pórtland .....	45
2.6.2	Hidratación de cementos híbridos base ceniza volante con cemento Pórtland ....	46
2.6.3	Hidratación con álcalis de cementos híbridos base (ceniza volante y escoria granulada de alto horno) con cemento Sulfoaluminoso (CSA) .....	47
2.7	HIPÓTESIS .....	50
2.8	OBJETIVOS .....	50
2.9	CONTRIBUCIÓN CIENTÍFICA .....	51
3.	EXPERIMENTACIÓN .....	52
3.1	Metodología Experimental .....	52
3.1.1	Etapa 1: Preparación y caracterización de la materia prima .....	53
3.1.1.1	Cemento Sulfoaluminoso .....	54
3.1.1.2	Cemento Pórtland Ordinario .....	54
3.1.1.3	Ceniza volante tipo 1 y 2 .....	54
3.1.1.4	Escoria de alto horno .....	55
3.1.2	Etapa 2: Diseño y síntesis de pastas preliminares .....	56

3.1.3	Etapa 3: Diseño y síntesis de pastas definitivas .....	57
3.1.4	Etapa 4: Caracterización de resultados .....	58
3.1.4.2	Difracción de rayos X (DRX).....	60
3.1.4.3	Microscopía electrónica de barrido (MEB).....	61
3.1.4.4	Espectroscopía Infrarroja por Reflectancia Total Atenuada (ATR) .....	63
4.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	65
4.1	Caracterización de la materia prima .....	65
4.1.2	Escoria de alto horno.....	68
4.1.3	Cemento Pórtland Ordinario (CPO-40).....	70
4.1.3	Cemento Sulfoaluminoso.....	72
4.2	Pruebas mecánicas (resistencia a la compresión) .....	74
4.2.1	Análisis de resistencias en sistemas de referencia.....	75
4.2.2	Análisis de resistencias en sistemas con sustituciones y variaciones de precursores.....	76
4.2.4	Análisis de resistencias con variaciones en las temperaturas de curado .....	78
4.3	Difracción de rayos X.....	80
4.3.1	Patrones de difracción de los sistemas de referencia.....	80
4.3.2	Patrones de difracción de los sistemas CESP.....	82
4.3.3	Patrones de difracción de los sistemas ESP .....	84
4.3.4	Patrones de difracción de los sistemas con % desiguales y base CV .....	86
4.4	Microscopía electrónica de barrido.....	87
4.5	Espectroscopía de Infrarrojo por Reflectancia Total Atenuada (ATR) .....	95
5.	CONCLUSIONES.....	98
5.1	Generalidades .....	98
5.2	Caracterización de la Materia Prima.....	98



5.3	Resistencia a la Compresión .....	99
5.4	Difracción de Rayos X .....	100
5.5	Microscopía Electrónica de Barrido .....	101
5.6	Espectroscopía de Infrarrojo por Reflectancia Total Atenuada (IR-ATR) .....	101
6.	REFERENCIAS .....	103

## ÍNDICE DE FIGURAS

---

Figura 1. Etapas en la producción tradicional del cemento Pórtland [13].....	19
Figura 2. Micrografía mediante MEB donde se observa etringita después de 1 día de hidratación con relación a/c de 0.50 [18]. ....	24
Figura 3. Efecto de la adición de yeso en la fase de evolución del cemento a base de CSA [24].....	25
Figura 4. A) Diagrama ternario $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ de los materiales cementantes, B) Fases de hidratación en el sistema $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ [33] .....	27
Figura 5. Representación esquemática de la zona de combustión en una central eléctrica [34].....	27
Figura 6. Micrografía de ceniza volante tipo F [14] .....	28
Figura 7. Microestructura de escoria de alto horno a través del MEB [39].....	31
Figura 8. Cambios modelados en el cemento Pórtland hidratado al mezclarlo con cenizas volantes [33].....	32
Figura 9. Cambios modelados en cemento Pórtland hidratado al mezclarlo con escoria de alto horno [33].....	34
Figura 10. Resistencia a la compresión de concretos sustituidos con EAH [45].....	35
Figura 11. Deformación sin restricciones de pastas de cemento a base de CSA en curado con agua de cal saturada a relación a /c = 0,44 [23] .....	37
Figura 12. Evolución de la porosidad capilar en la mezcla CPO-CSA-MCSs [23].....	38
Figura 13. Descripción esquemática de la evolución de las propiedades mecánicas con el tiempo de reacción en función de la composición química del gel en presencia de NaOH [41]. ....	40
Figura 14. Resistencia a la compresión de concretos de EAH activada con álcalis [45].....	44
Figura 15. Mecanismo de reacción en una partícula de escoria activada por álcalis [40]....	46
Figura 16. Modelo propuesto para la formación de gel N-A-S-H [40]. ....	47
Figura 17. Diagrama general de la metodología experimental utilizada .....	53
Figura 18. Tamizado con malla No.200 del cemento sulfoaluminoso de calcio .....	54
Figura 19. Secado a 40°C y tamizado por la malla No.200 del cemento Pórtland ordinario. ....	55
Figura 20. Secado a 200°C y tamizado por la malla No.200 de la ceniza volante .....	56

<i>Figura 21. Secado a 100°C, molienda en molino de bolas y tamizado por la malla No.200 de la escoria de alto horno .....</i>	<i>56</i>
<i>Figura 22. Máquina de compresión marca ELE International.....</i>	<i>61</i>
<i>Figura 23. Difractómetro PANalytical modelo Empyrean.....</i>	<i>62</i>
<i>Figura 24. Microscopio electrónico de barrido a) Hitachi, modelo SU8020. b) JEOL, modelo JSM-6510LV.....</i>	<i>63</i>
<i>Figura 25. a) Muestras montadas en resina y pulidas. b) Muestras dentro del ultrasonido Aquasonic modelo 75T. c) Recubridora de oro Quorum modelo Q150R ES.....</i>	<i>64</i>
<i>Figura 26. Equipo de infrarrojo marca NICOLET iS50 FT-IR .....</i>	<i>65</i>
<i>Figura 27. Patrones de difracción: a) CV-1, b) CV-2 .....</i>	<i>68</i>
<i>Figura 28. Morfología de las partículas: a) CV-1, b) CV-2.....</i>	<i>68</i>
<i>Figura 29. Patrón de difracción de la EAH .....</i>	<i>70</i>
<i>Figura 30. Morfología de la EAH .....</i>	<i>70</i>
<i>Figura 31. Patrón de difracción del CPO-40.....</i>	<i>72</i>
<i>Figura 32. Morfología del CPO-40.....</i>	<i>72</i>
<i>Figura 33. Patrón de difracción del CSA .....</i>	<i>74</i>
<i>Figura 34. Morfología del cemento CSA.....</i>	<i>75</i>
<i>Figura 35. Gráfica de resistencia a la compresión de los sistemas de pastas .....</i>	<i>76</i>
<i>Figura 36. Comparación de sistemas con curado a temperatura ambiente y temperatura de 65°C .....</i>	<i>81</i>
<i>Figura 37. Patrones de difracción en sistemas de referencia.....</i>	<i>83</i>
<i>Figura 38. Patrones de difracción en sistemas CESP.....</i>	<i>85</i>
<i>Figura 39. Patrones de difracción en sistemas ESP .....</i>	<i>86</i>
<i>Figura 40. Patrones de difracción en sistemas con % desiguales y base CV .....</i>	<i>88</i>
<i>Figura 41. Análisis por MEB y EDS del sistema híbrido CESP 2%H 4%SS.....</i>	<i>90</i>
<i>Figura 42. Análisis por MEB y EDS del sistema híbrido CESP 4%Sulf.....</i>	<i>92</i>
<i>Figura 43. Análisis por MEB y EDS del sistema híbrido ESP 2%H 4%SS .....</i>	<i>93</i>
<i>Figura 44. Análisis por MEB y EDS del sistema híbrido ESP 4%Sulf .....</i>	<i>94</i>
<i>Figura 45. Análisis por EDS del sistema híbrido 20-C50-ESP 2%H 4%H.....</i>	<i>95</i>
<i>Figura 46. Análisis por EDS del sistema híbrido CSP 4%Sulf.....</i>	<i>96</i>
<i>Figura 47. Espectros de infrarrojo de los sistemas híbridos a los 28 días de curado.....</i>	<i>97</i>

## ÍNDICE DE TABLAS

---

<i>Tabla 1. Composición mineralógica del clínker de CPO [12].....</i>	<i>20</i>
<i>Tabla 2. Requerimiento de agua y tiempo de fraguado del cemento CSA con diferentes proporciones de escorias y cenizas volantes [47].....</i>	<i>36</i>
<i>Tabla 3. Especificaciones del silicato de sodio.....</i>	<i>54</i>
<i>Tabla 4. Mezclas preliminares.....</i>	<i>57</i>
<i>Tabla 5. Sistemas de mezclas definitivas.....</i>	<i>59</i>
<i>Tabla 6. Composición química de la ceniza volante tipo 1 mediante FRX.....</i>	<i>66</i>
<i>Tabla 7. Composición química de la ceniza volante tipo 2 mediante FRX.....</i>	<i>67</i>
<i>Tabla 8. Composición química de la escoria de alto horno, mediante FRX.....</i>	<i>69</i>
<i>Tabla 9. Composición química del cemento Pórtland ordinario, mediante FRX.....</i>	<i>71</i>
<i>Tabla 10. Composición química del cemento sulfoaluminoso de calcio, mediante FRX.....</i>	<i>73</i>
<i>Tabla 11. Resistencia a la compresión de cada sistema de pastas en MPa.....</i>	<i>75</i>
<i>Tabla 12. Principales óxidos en la matriz cementante del sistema CESP 2%H 4%SS.....</i>	<i>89</i>
<i>Tabla 13. Principales óxidos en la matriz cementante del sistema CESP 4%Sulf.....</i>	<i>91</i>
<i>Tabla 14. Principales óxidos en la matriz cementante del sistema ESP 2%H 4%SS.....</i>	<i>93</i>
<i>Tabla 15. Principales óxidos en la matriz cementante del sistema ESP 4%Sulf.....</i>	<i>94</i>
<i>Tabla 16. Principales óxidos en la matriz cementante del sistema 20C50ESP 2%H 4%SS95</i>	
<i>Tabla 17. Principales óxidos en la matriz cementante del sistema CSP 4%Sulf.....</i>	<i>96</i>

## NOMENCLATURA Y ABREVIACIONES

---

### Materiales

CPO: Cemento Pórtland Ordinario

CSA: Cemento Sulfoaluminoso

MCSs: Materiales Cementicios Suplementarios

CV: Ceniza Volante

EAH: Escoria de Alto Horno

$\text{Na}_2\text{SiO}_3$  ó SS: Silicato de Sodio

$\text{NaOH}$  ó H: Hidróxido de Sodio

$\text{Na}_2\text{SO}_4$  ó Sulf: Sulfato de Sodio

CESP: 35% CV, 35% EAH, 15% CPO y 15% CSA

20C50ESP: 20% CV, 50% EAH, 15% CPO y 15% CSA

50C20ESP: 50% CV, 20% EAH, 15% CPO y 15% CSA

ESP: 70% EAH, 15% CPO y 15% CSA

CSP: 70% CV, 15% CPO y 15% CSA

### Óxidos

$\text{CO}_2$ : Dióxido de carbono

$\text{CaO}$ : Óxido de calcio

$\text{SiO}_2$ : Dióxido de silicio

$\text{Al}_2\text{O}_3$ : Óxido de aluminio (Alúmina)

$\text{Na}_2\text{O}$ : Óxido de Sodio

$\text{SO}_3$ : Óxido de azufre

### Fases mineralógicas

$\text{C}_3\text{S}$ : Silicato tricálcico - Alita -  $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$

$\text{C}_2\text{S}$ : Silicato dicálcico - Belita -  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$

$\text{C}_3\text{A}$ : Aluminato tricálcico – Aluminato -  $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$

$\text{C}_4\text{AF}$ : Aluminoferrita tetracálcico – Ferrita -  $\text{Ca}_2(\text{Al},\text{Fe})\text{O}_5$

$\text{C}_4\text{A}_3\hat{\text{S}}$ : Sulfoaluminato de calcio - Ye'elimita -  $\text{Ca}_4\text{Al}_6\text{O}_{12}\text{SO}_4$

### **Productos de hidratación**

C-S-H: Silicato de calcio hidratado -

$\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ : Hidróxido de calcio -

Portlandita -  $\text{Ca}(\text{OH})_2$

AFt: Sulfoaluminato de calcio hidratado -Etringita -  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$  ó  $\text{C}_6\text{A}\hat{\text{S}}_3\text{H}_{32}$

AH<sub>3</sub>: Hidróxido de Aluminio

AFm: Monosulfato -  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

CAA: Cemento Activado Alcalinamente

CHA: Cemento Híbrido Alcalino

C-A-S-H: Aluminosilicato de Calcio hidratado

N-A-S-H: Aluminosilicato de sodio hidratado

### **Técnicas de caracterización**

RC: Resistencia a compresión

DRX: Difracción de Rayos X

FRX: Fluorescencia de Rayos X

MEB: Microscopía Electrónica de Barrido

EDX: Espectroscopía de Dispersión de Energía

IR-ATR: Espectroscopía de Infrarrojo por Reflectancia Total Atenuada

## RESUMEN

---

El calentamiento global debido a la alta emisión de gases de efecto invernadero en conjunto con la energía excesiva involucrada en el proceso de fabricación del cemento se ha convertido en una amenaza alarmante. Una de las formas de combatir este problema, y en donde se está llevando numerosas investigaciones, es reemplazar parcial y hasta totalmente el cemento Pórtland ordinario (CPO) con materiales cementicios suplementarios (MCSs). En este trabajo de investigación se explora el comportamiento de cementos híbridos de bajo impacto ambiental elaborados mediante residuos industriales tales como la ceniza volante y escoria de alto horno, bajo la presencia de pequeñas proporciones de dos cementos conocidos (cemento Pórtland ordinario y sulfoaluminoso). La síntesis de estos cementos híbridos estuvo basada en la activación alcalina a través de dos soluciones, en la tipo 1 se utilizó 4% en peso de  $\text{Na}_2\text{O}$  a partir de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  y en la tipo 2 se empleó 6% en peso de  $\text{Na}_2\text{O}$  contenido en una mezcla de  $\text{NaOH}$  y  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ . El proceso de hidratación en las primeras 24 horas se desarrolló con curado a temperatura ambiente y a  $65^\circ\text{C}$ . Posteriormente se analizó el comportamiento de la resistencia a compresión en las diferentes fechas de curado bajo agua (3, 7, 14, 28 y 90 días) a temperatura ambiente, aplicando las técnicas de caracterización tales como: FRX, DRX, MEB e IR-ATR tanto para la materia prima como los resultados derivados de dichos ensayos. La composición elemental se observó a través de FRX obteniendo los óxidos principales de cada materia prima. Los resultados de DRX demostraron la presencia de fases típicas existentes en la materia prima y en los sistemas de referencia, así como formación de nuevas fases en los sistemas híbridos. Mediante microscopía electrónica se observó una mezcla de los geles cementosos C-A-S-H y N-A-S-H, que originó geles híbridos C-(N)-A-S-H y N-(C)-A-S-H, sin afectar los resultados a compresión en ninguna de las edades sometidas. Los espectros de IR-ATR también presentaron resultados similares, con respecto a la formación de geles de hidratación.

## 1. INTRODUCCIÓN

---

Con los inicios del siglo XXI, el mundo ha entrado en una era de búsqueda de desarrollo sostenible. Como consecuencia de esto, la industria del concreto tiene que enfrentarse a dos situaciones opuestas: satisfacer las necesidades de la creciente población y, al mismo tiempo, ser sostenible [1].

La sostenibilidad en la industria de la construcción se puede lograr a través de tres rutas diferentes, con reducciones en: el consumo de energía bruta, emisiones contaminantes y recursos naturales no renovables. Se pueden identificar diferentes estrategias a lo largo de estas tres rutas para hacer que el sector del concreto sea más respetuoso con el medio ambiente: (a) utilizar combustibles alternativos y materias primas que minimicen el CO<sub>2</sub> que se emite al producir cemento Pórtland; (b) sustitución del cemento Pórtland por materiales cementicios suplementarios (MCSs) de bajo carbono; así como el desarrollo de aglomerantes alternativos, tales como: materiales activados alcalinamente o también conocidos como geopolímeros y cementos sulfoaluminosos; y (c) tener en cuenta una disminución en la utilización de los recursos naturales mediante la gestión de residuos y el reciclaje [1].

Otro aspecto no menos importante y que depende de las crecientes necesidades energéticas que cada año se aceleran en el mundo, es el cambio climático y dentro de este el efecto invernadero. Es necesario comprender las afectaciones que provoca, con la finalidad de proponer soluciones que minimicen en un futuro cercano esta problemática. El efecto invernadero es un proceso que ha dado lugar al cambio de la temperatura promedio del planeta; es definido como un proceso natural que da equilibrio energético, donde la energía resultante del sol se introduce a la atmosfera en forma de luz, la cual es parcialmente absorbida por la superficie de la Tierra. Posteriormente, una parte considerable de esta energía es reflejada de nuevo hacia la atmosfera en forma de radiación infrarroja, y absorbida por ciertos gases, entre ellos, CO<sub>2</sub> vapor de agua, que en grandes concentraciones la retienen y la devuelven reflejada a la superficie de la Tierra provocando un aumento en la temperatura [2].



Algunas investigaciones han reportado el aumento de las concentraciones de CO<sub>2</sub> al pasar los años [2] [3]. Desde la revolución industrial, como consecuencia de la expansión industrial y la quema de combustibles fósiles, el nivel de los gases de efecto invernadero (GEI) en la atmósfera aumentó sustancialmente y se espera que aumente aún más en el futuro, de tal forma que en el año 1750 era de 280 ppm y en la actualidad el valor asciende a 410 ppm aproximadamente [2] [3]. El aumento de estas concentraciones ha provocado que la atmósfera se convierta más impermeable sin permitir que la energía causada por la radiación infrarroja pueda salir como un proceso natural, ocasionando consigo el cambio climático. Las concentraciones de CO<sub>2</sub>, en el cambio climático son especialmente importantes debido a que este, es el principal causante del efecto invernadero [3]. Si se continúa con la tendencia actual de emisiones de CO<sub>2</sub> hasta décadas posteriores se estima como resultado un aumento de la temperatura de hasta 5.8°C para cuando concluya el siglo. Los sectores industriales son las principales fuentes de producción de CO<sub>2</sub>, los cuales en el 2017 reportaron la liberación de 21.4 Gton de CO<sub>2</sub>, lo que indica el impacto dramático de tales procesos en el calentamiento global.

Son cuatro industrias las principales responsables: las plantas de energía, la producción de hierro y acero, la fabricación de cemento, los productos químicos y la petroquímica, las que aportan entre si aproximadamente el 40% de las emisiones mundiales de CO<sub>2</sub> [3].

El proceso de producción de cemento emite elevadas concentraciones de CO<sub>2</sub>, por algo es la tercera industria que más contamina. Paralelamente al crecimiento mundial de la producción de cemento, las emisiones de CO<sub>2</sub> han crecido rápidamente. Se conoce que en 1990 la industria mundial del cemento emitió una cantidad de 576 millones de toneladas de CO<sub>2</sub>, y en 24 años, la emisión se multiplicó por más de tres ascendiendo a 2083 millones de toneladas en 2014. Si la tasa actual de emisiones de CO<sub>2</sub> se mantiene debido a que no se aplica alguna estrategia de reducción, se pronostica que las emisiones de CO<sub>2</sub> de la industria cementera mundial alcancen números mucho más elevados para el 2050 [3]. Debido a esto es que cada vez más las empresas que responden a dicha problemática se van sumando a las opciones que ayudan a proteger el

medioambiente.

El cemento Pórtland ordinario (CPO) es un aglutinante importante utilizado en la realización del concreto. Sin embargo, su producción conlleva algunas desventajas para el medio ambiente en términos de emisión de  $\text{CO}_2$  que conduce a estos cambios climáticos globales que se han explicado. La contribución de CPO a la emisión de  $\text{CO}_2$  es aproximadamente del 5%-8% en todo el mundo [3] [4] [5]. Según Provis y Bernal [4] [6], las causas claves de las altas emisiones de  $\text{CO}_2$  derivadas de la fabricación de CPO se han atribuido a diferentes fuentes: a) la calcinación de la piedra caliza ( $\text{CaCO}_3$ ) para producir cal ( $\text{CaO}$ ) como componente principal en la fórmula del cemento, donde se emite del 50 al 60%, b) la combustión de combustibles fósiles que genera del 30 al 40% [3] [4] y se emplea para producir la energía necesaria en la obtención del clínker de dicho cemento [7] y c) el resto de las emisiones es resultado del consumo de electricidad en los molinos y enfriadores de aire. Teniendo en cuenta que, con la quema de la piedra caliza a altas temperaturas, en el proceso se estima que se emite cerca de 0.9-1.0 ton de  $\text{CO}_2$  por cada tonelada de clínker producida [7]. Aunque el uso de CPO sigue siendo inevitable hasta un futuro previsible, se están haciendo muchos esfuerzos para reducirlo lo más posible en la confección del concreto [4], debido a esto, muchos investigadores se han dado a la tarea de plantear soluciones a esta problemática mediante numerosas investigaciones.

Como una de las opciones de material cementante alternativo se encuentra el cemento sulfoaluminoso (CSA), ya que es producido con menor energía y con emisiones en su proceso de descarbonatación de la piedra caliza entre un 25 y 35% de  $\text{CO}_2$  menos que un CPO [8]. Otra de las opciones, son los cementos alternativos, que utilizan subproductos industriales en su fabricación, lo que los vuelve más amigables con el medio ambiente, a la vez, de que más económicos. Aquí se pueden clasificar los cementos alcalinos [5], que presentan en su composición cantidades de aluminosilicatos tanto de origen natural como de subproductos industriales y que pueden endurecer en presencia de un activador alcalino (puede estar en estado sólido o líquido), por medio de procesos de disolución acuosa con el álcali seleccionado y agua destilada [9].

Recientemente se reportan los cementos híbridos, que se obtienen de unir los CPO con los cementos alcalinos [9], es decir, son el resultado de una mezcla de porcentajes de clínker de cemento Pórtland inferiores al 30% en peso, con MCSs en cantidades superiores al 70% en peso y un activador añadido en proporciones de aproximadamente el 5% [5] [10]. Debido a la importancia de estas mezclas por todas las ventajas que muestra, les hace ser objeto de estudio para la comunidad científica y en el aspecto tecnológico [5].

En este trabajo de investigación se propone la síntesis de cementos híbridos base ceniza volante y escoria de alto horno, que contienen en su composición diferentes porcentajes de cemento Pórtland ordinario (CPO) y cemento sulfoaluminoso (CSA), mediante activación con soluciones alcalinas de: silicato de sodio con hidróxido de sodio y agua y otra con sulfato de sodio y agua.

## 2. ANTECEDENTES

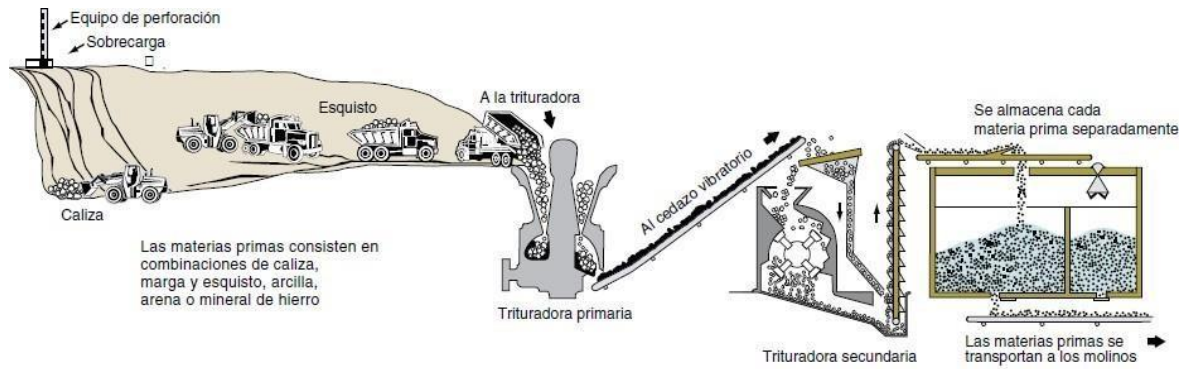
---

### 2.1 Cemento Pórtland Ordinario (CPO)

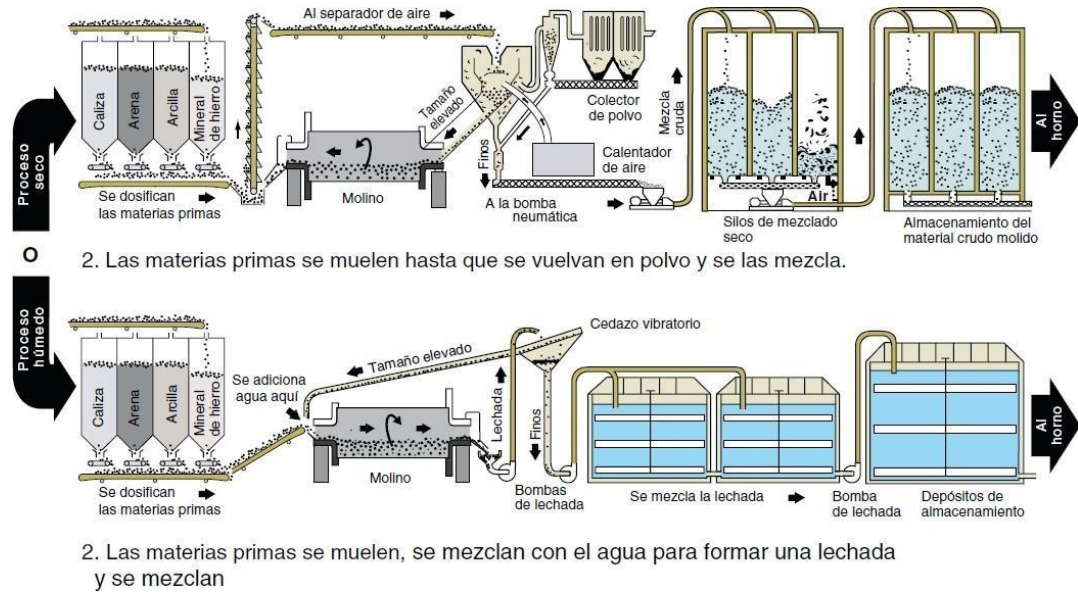
Hoy en día el CPO es el principal material cementante usado en la construcción. Es un material en forma de polvo finamente molido, que cuando entra en contacto con el agua tiene la propiedad de fraguar y endurecer, lo cual lo convierte en aglomerante hidráulico [11]. Sin embargo, cabe señalar que, al producirse masivamente en todo el mundo, ha creado y continúa provocando problemas energéticos y medioambientales por las altas temperaturas necesarias para fabricarlo y la destrucción de canteras naturales para la obtención de la materia prima [3].

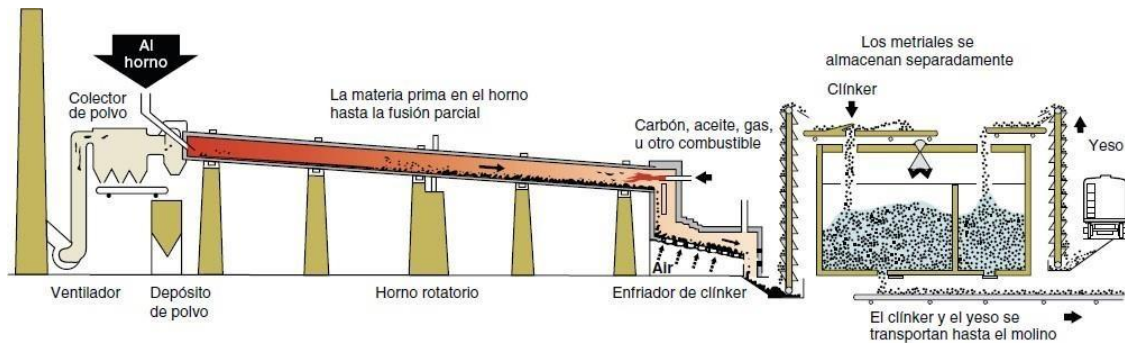
#### 2.1.1 Proceso de fabricación y materias primas

El cemento Pórtland se fabrica calentando una mezcla de piedra caliza, marga, arcilla, arena o minerales de hierro [8] [9], finalmente a una temperatura de aproximadamente 1450°C, esto para producir clínker. Este material se mezcla con un pequeño porcentaje de sulfato de calcio y se muele para hacer el cemento. El sulfato de calcio o también descrito comúnmente como yeso, controla la velocidad de fraguado e influye en la velocidad de desarrollo de la resistencia (ver figura 1). El clínker se compone de aproximadamente 67% CaO, 22% SiO<sub>2</sub>, 5% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 3% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y 3% de otros componentes, con cuatro fases principales, identificadas como: alita, belita, aluminato y ferrita. El endurecimiento es el resultado de reacciones entre las fases principales y el agua [12].

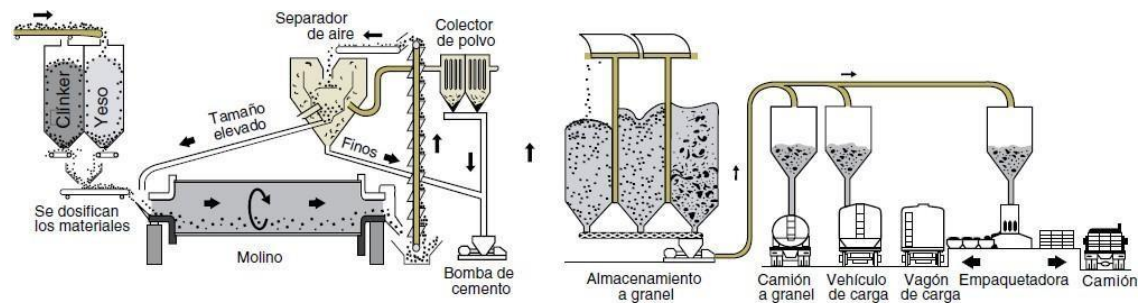


1. La roca se reduce primero hasta un tamaño de 125 mm (5 pulg.) y después a un tamaño de 20 mm (3/4 pulg.) para entonces se almacenar.





3. La calcinación transforma químicamente las materias primas en el clinker de cemento.



4. Se muele el clinker junto con el yeso para convertirlos en cemento portland y se lo despacha.

*Figura 1. Etapas en la producción tradicional del cemento Pórtland [13].*

## 2.1.2 Principales fases del clinker de cemento Pórtland

### 2.1.2.1 Silicato tricálcico

La alita es la más importante dentro de la composición de todos los clínters de cemento Pórtland normales, del cual constituye del 50 al 70%. El silicato tricálcico ( $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$ ) presenta su composición y estructura cristalina modificada por sustituciones iónicas [12].

### 2.1.2.2 Silicato dicálcico

La belita constituye del 15 al 30% de los clínters de cemento Pórtland normales. El silicato dicálcico ( $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ ) es modificado por sustituciones iónicas y se presenta total o parcialmente como fase polimórfica  $\beta$  [12].

### 2.1.2.3 Aluminato tricálcico

El aluminato constituye del 5 al 10% de la mayoría de los clínters de cemento Pórtland normales. El aluminato tricálcico ( $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ ), sustancialmente es modificado en composición y algunas veces también en estructura por sustituciones iónicas [12].

### 2.1.2.4 Ferroatuminato de calcio

La ferrita constituye del 5 al 15% de los clínters de cemento Pórtland normales. Es aluminoferrita tetracálcica ( $\text{Ca}_2\text{AlFeO}_5$ ), sustancialmente modificada en composición por variación en la relación Al/Fe y sustituciones iónicas [12].

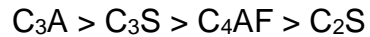
*Tabla 1. Composición Mineralógica del clínter de CPO [12].*

Mineral	Formula Química	Composición en Óxidos	Abreviación	Porcentaje (% Wt) de clínter de OPC
Silicato tricálcico (Alita)	$\text{Ca}_3\text{SiO}_5$	$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	$\text{C}_3\text{S}$	50 – 70
Silicato dicálcico (Belita)	$\text{Ca}_2\text{SiO}_4$	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	$\text{C}_2\text{S}$	15 – 30
Aluminato tricálcico (Celita)	$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_4$	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{C}_3\text{A}$	5 – 10
Ferroatuminato Tetracálcico (Ferrita)	$\text{Ca}_4\text{Al}_n\text{Fe}_{2-n}\text{O}_7$	$4\text{CaO} \cdot \text{Al}_n\text{Fe}_{2-n}\text{O}_3$	$\text{C}_4\text{AF}$	5 – 15

### 2.1.3 Hidratación del cemento Pórtland

Para el cemento Pórtland la hidratación trae consigo determinadas reacciones químicas exotérmicas entre los componentes del clínter, donde de conjunto con el regulador de fraguado (yeso) y el agua, conducen al fraguado y endurecimiento de la pasta de cemento, generando entre sus principales productos, el gel C-S-H y la Portlandita ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) [14]. La función que desempeña cada una de las fases que lo componen es que tanto la alita como la belita favorecen la cinética de hidratación y consigo la formación de nuevas fases, además de contribuir esencialmente al fraguado y endurecimiento de la pasta. El aluminato favorece a la resistencia al ataque químico y se tiene que comportar en pocas cantidades porque es la fase responsable de producir etringita. La fase ferrita es la que actúa como fundente y es la que provoca que la hidratación sea más lenta [12].

Las reacciones de hidratación de cada una de las fases del clinker de cemento Pórtland son diferentes y su velocidad viene representada de mayor a menor de la siguiente manera:



## **2.2 Cemento Sulfoaluminoso (CSA)**

En busca de nuevas opciones de aglutinantes menos contaminantes, las investigaciones sobre cementos alternativos han aumentado en los últimos años [1]. Los cementos CSA forman parte de estos cementos alternativos y se han utilizado como material cementoso desde la década de los sesenta del siglo pasado, cuando fue patentado por Alexander Klein como una adición expansiva o compensadora de contracción para el cemento Pórtland. Estos cementos se conocen como cementos tipo k o cementos expansivos [15]. El uso reciente del concreto compensador de contracción que se realiza con este cemento incluye cubiertas de puentes, estructuras hidráulicas, plantas de tratamiento de aguas residuales, estructuras postensadas, estructuras de estacionamiento, productos prefabricados y concretos para piso [16] [17]. Además, muestran propiedades interesantes como altas resistencias a edades tempranas, tiempos de fraguado cortos, impermeabilidad, resistencia a la corrosión por sulfatos y cloruros y baja alcalinidad, lo cual está relacionado con las fases de hidratación resultantes en las primeras horas de hidratación [17].

### **2.2.1 Proceso de fabricación**

Estos cementos se produjeron añadiendo yeso a los 2 tipos de clinker de cemento CSA: el primero con sulfoaluminatos belíticos: ye'elimita ( $C_4A_3\hat{S}$ ) y belita ( $C_2S$ ) y el segundo con ferroaluminatos que consisten principalmente en: ye'elimita ( $C_4A_3\hat{S}$ ), belita ( $C_2S$ ), sulfato de calcio ( $C\hat{S}$ ) y cantidades más pequeñas de aluminoferrita ( $C_4AF$ ). Los diferentes tipos de sulfato de calcio que pueden presentar estos clínters son: yeso ( $C\hat{S}H_2$ ), basanita ( $C\hat{S}H_{0.5}$ ), anhidrita ( $C\hat{S}$ ), o mezclas de ellos [18], lo cual hace que obtengan un endurecimiento rápido, elevadas resistencias mecánicas y a la vez expansiones no deseables.

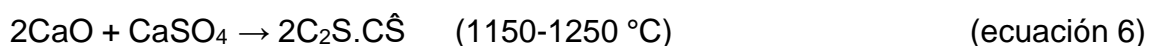
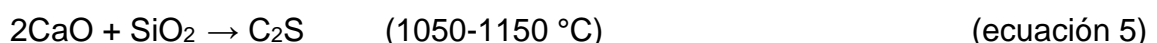
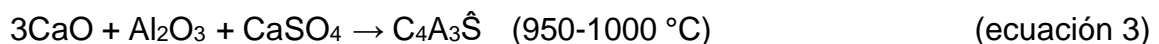
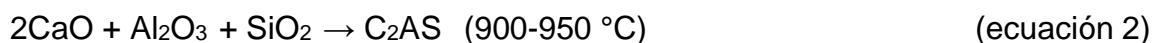


Normalmente, del 15 al 25% en peso de yeso se muele con el clinker para lograr los volúmenes óptimos de tiempo de fraguado, resistencia y estabilidad [19].

El CSA se puede producir a temperaturas de alrededor de 1250°C, es decir, 200°C menos que las temperaturas de producción del cemento Pórtland [19][20]. La cantidad de piedra caliza necesaria para producir CSA es considerablemente menor que la necesaria para el cemento Pórtland y, además, la alta porosidad de los clinker CSA facilitan su molienda [19]. Estas ventajas representan una reducción del 25-35% de las emisiones netas de CO<sub>2</sub> en comparación con el cemento Pórtland [21] [22], contribuyendo así a reducir la demanda de energía y la huella de carbono [15] [19]. Sin embargo, las emisiones de SO<sub>2</sub> son significativamente más altas [19]. En general el proceso de producción es muy similar al del clinker de cemento Pórtland basado en hornos rotatorios.

### 2.2.2 Materias primas

Las principales materias primas del CSA son piedra caliza (calcita), arcilla, bauxita y sulfato de calcio o yeso como fuentes de calcio, sílice/aluminio y azufre, respectivamente [15] [23], y las principales reacciones químicas que ocurren en el sistema CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SO<sub>3</sub> a partir de dichas materias primas, durante la formación de clinker CSA se resumen en las siguientes ecuaciones (1 a la 7) [21]. Es importante señalar que el alto costo de la bauxita encarece consigo al cemento, lo cual permite una aplicación limitada en comparación con los cementos Pórtland de bajo precio [15].



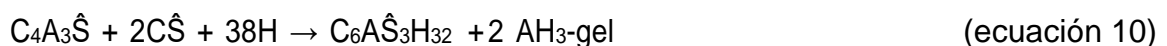
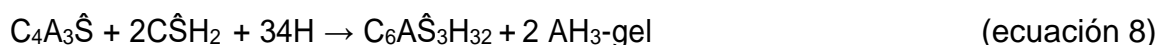
### 2.2.3 Hidratación del cemento sulfoaluminoso

La hidratación de ye'elimita en presencia de sulfato de calcio y agua forma etringita ( $C_3A \cdot 3\hat{C}\hat{S} \cdot 32H$  o también escrita como  $C_6A\hat{S}_3H_{32}$ ) e hidróxido de aluminio ( $AH_3$ ), que contribuyen a la expansión y al desarrollo de las propiedades de un cemento CSA a edades tempranas [22].

El ingrediente principal del cemento CSA es la ye'elimita ( $C_4A_3\hat{S}$ ), que, al reaccionar con el yeso, basanita o sulfato de calcio en presencia de agua, forma etringita [16] [21]. La fase es fundamental para las propiedades del concreto, tales como altas resistencias tempranas, matriz densa y durabilidad. Cuando la ye'elimita reacciona con cantidades insuficientes de sulfato de calcio, se forma monosulfoaluminato, y en el caso de que la reacción contenga exceso de sulfato de calcio, es probable que el sistema sea dimensionalmente inestable. Por lo tanto, uno de los factores importantes que sustentan el rendimiento y la durabilidad de las combinaciones de cemento CSA/anhidrita es la relación entre el contenido de ye'elimita y el contenido de sulfato de calcio [21].

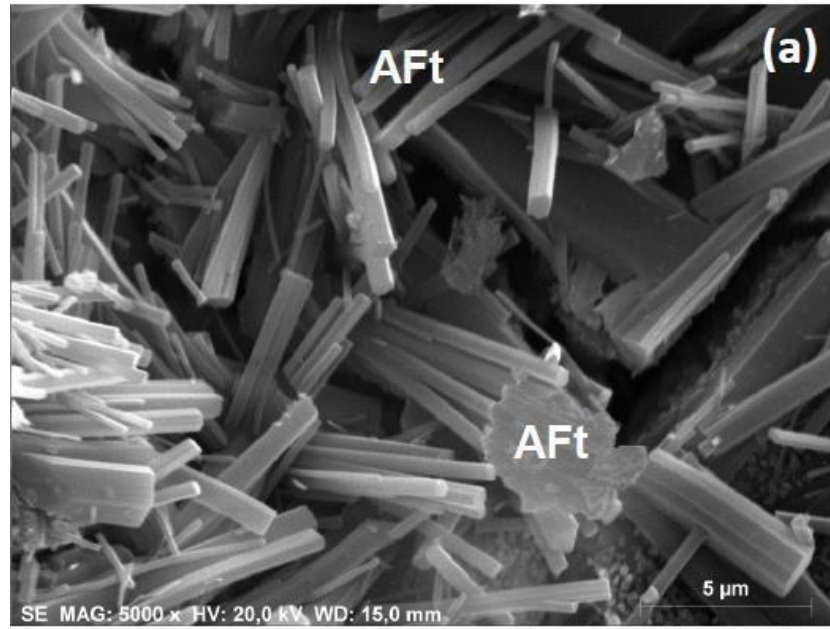
### 2.2.4 Reacciones y productos de hidratación

Durante el proceso de hidratación, ocurren tres problemas principales: 1) disolución de fases cristalinas anhidras, 2) aparición de nuevas fases como etringita cristalina ( $A\hat{F}t$ ) y geles amorfos como hidrato de hidróxido de aluminato ( $AH_3$ ); y 3) consumo de agua. La precipitación se puede resumir de la siguiente manera: la ye'elimita en presencia de una fuente de sulfato (yeso, basanita o anhidrita) y en medio acuoso formará etringita y gibbsita ( $AH_3$ ), según las ecuaciones 8-10, respectivamente. El  $AH_3$  precipita como una fase amorfa o poco cristalizada. La mayor parte del calor de hidratación se libera durante las primeras 24 horas de hidratación [18].



donde C es CaO; A es Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;  $\hat{S}$  es SO<sub>3</sub>; S = SiO<sub>2</sub> y H es H<sub>2</sub>O [16] [23].

La expansión necesaria que provoca el estrés compresivo se logra mediante la formación de cristales de etringita, por lo que la principal causa de expansión en estos cementos es la formación de etringita tardía (ver figura 2) [16].



*Figura 2. Micrografía mediante MEB donde se observa etringita después de 1 día de hidratación con relación a/c de 0.50 [18].*

La etringita es el principal producto de hidratación cristalina junto con el hidróxido de aluminio amorfo. Una vez que la fuente de sulfato (yeso, basanita o anhidrita) se agota y hay suficiente agua libre disponible, el monosulfato también conocido como AFm ( $C_4A\hat{S}H_{12}$ ) se forma de acuerdo con la ecuación 11 [18].



En el estudio de Glasser y Zhang [24], se agregó un porcentaje variable de yeso a un clínker CSA comercial. Se demostró para el clínker CSA particular que se necesita un 30% o más de adición de yeso para formar solo la fase AFt (Figura

3). Se ha demostrado que la adición de sulfato de calcio aumenta la expansión del cemento CSA [25] [26] [27]. Debido a esto, la selección de la fuente de sulfato es muy importante para lograr las propiedades deseadas [18].

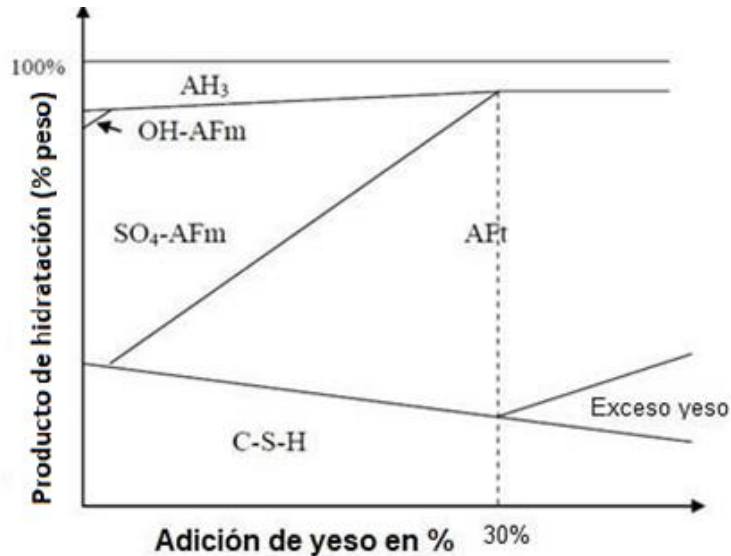


Figura 3. Efecto de la adición de yeso en la fase de evolución del cemento a base de CSA [24].

### 2.2.5 Relación agua/cemento

La relación agua/cemento (a/c) requerida para una hidratación completa con CSA es más alta que la de un CPO. La demanda de agua específica para una hidratación completa dependerá de los contenidos de ye'elimita y belita principalmente [17] [28]. Se ha descubierto que la relación agua-cemento (a/c) altera significativamente el comportamiento de expansión y la durabilidad de este cemento. Se ha demostrado que una reducción en la relación a/c aumenta la expansión [26]. Además, una relación a/c baja da como resultado una hidratación incompleta de ye'elimita, que puede llevar a una expansión retardada en presencia de humedad. También se ha descubierto que la hidratación lenta de ye'elimita a una relación a/c baja, afecta la tasa de expansión [16][29]. Bizzozero [26] informa una reducción en la expansión a mayores proporciones a/c debido a una disminución de la sobresaturación y al aumento de la porosidad (se puede acomodar en los cristales sin desarrollar mucho estrés de cristalización).

M. García-Maté y colaboradores [17] [28] plantean que la ye'elimita pura que reacciona con la cantidad estequiométrica de anhidrita para producir etringita, requiere una relación de a/c de 0,78. Esto significa que un CSA con aproximadamente 50% en peso de ye'elimita necesitaría una relación a/CSA de 0.5, lo que puede producir pastas con diámetros de poros más grandes que las pastas de CPO. Además, plantean que las relaciones a/c altas pueden implicar una expansión severa que también da como resultado resistencias finales deficientes; sin embargo, tamaños de partícula iniciales más bajos o el uso de aditivos pueden reducir algunas de estas propiedades indeseables.

Según Sánchez Herrero y colaboradores [30] plantearon que respecto a la formación de fases debido a la cantidad de agua añadida esta reportado por muchos investigadores que han visto al monosulfoaluminato como el principal producto de reacción en la hidratación del  $C_4A_3\check{S}$  con agua; otros, han sustentado que la etringita y el monosulfoaluminato precipitan al mismo tiempo desde el principio en las pastas  $C_4A_3\check{S}$  [31]. Estas diferencias las asocian a variaciones en la relación agua/cemento utilizada en los estudios involucrados [32]. Se ha observado que un aumento en la cantidad de agua necesaria para la hidratación del  $C_4A_3\check{S}$  favorece la precipitación de etringita, monosulfoaluminato de calcio, hidrato cúbico y gibbsita [32].

### **2.3 Materiales Cementicios Suplementarios (MCSs)**

Hoy en día, los materiales cementicios suplementarios (MCSs) se utilizan ampliamente en el concreto. El uso de MCSs como las cenizas volantes o la escoria de alto horno, representan una solución viable para sustituir parcial o totalmente el CPO [33]. La diferencia que podemos encontrar en la composición química de los MCSs con respecto a un CPO se encuentra en su menor contenido de calcio y se puede apreciar en el diagrama ternario que se muestra en la Figura 4A y 4B [34].

En la Figura 4B se muestran las principales fases de hidratación para el cemento Pórtland y los MCSs, en estos últimos al tener mayor contenido de sílice y alúmina y menor calcio, radica en esto la diferencia en la obtención de

fases diferentes [35].

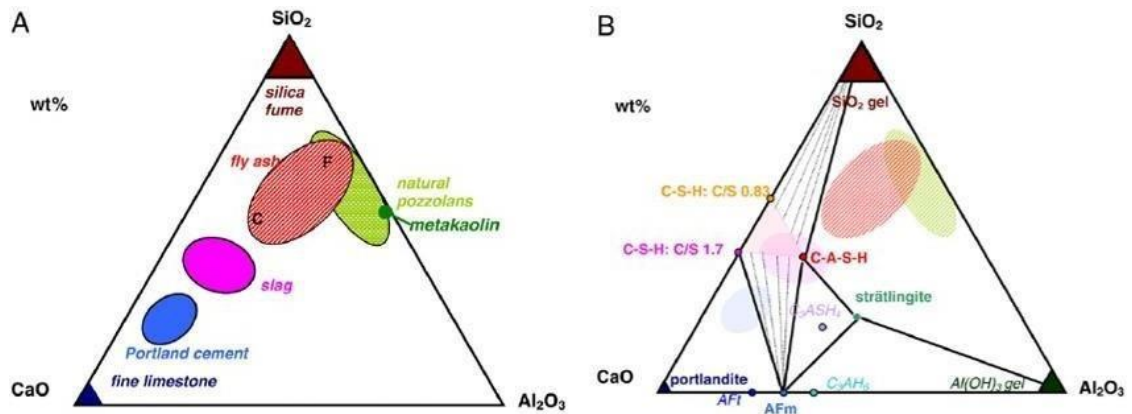


Figura 4. A) Diagrama ternario  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  de los materiales cementantes, B) Fases dehidratación en el sistema  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  [33].

### 2.3.1 Ceniza volante (CV)

La ceniza volante es un residuo industrial que se ha empleado últimamente con éxito como material cementante, teniendo en cuenta su nivel de disponibilidad y bajo costo [36], estos residuos provienen de la combustión de carbón pulverizado que se obtiene de la generación de electricidad a temperaturas de  $1600^\circ\text{C}$  en las centrales eléctricas. El carbón se quema, durante este proceso formando un subproducto, que, al ser un residuo volátil, es obtenido por la chimenea de la caldera cuando es evacuado [37] (ver figura 5).

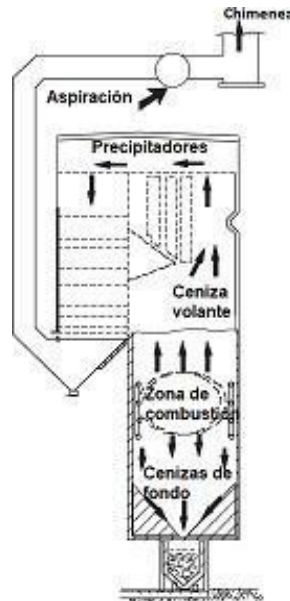
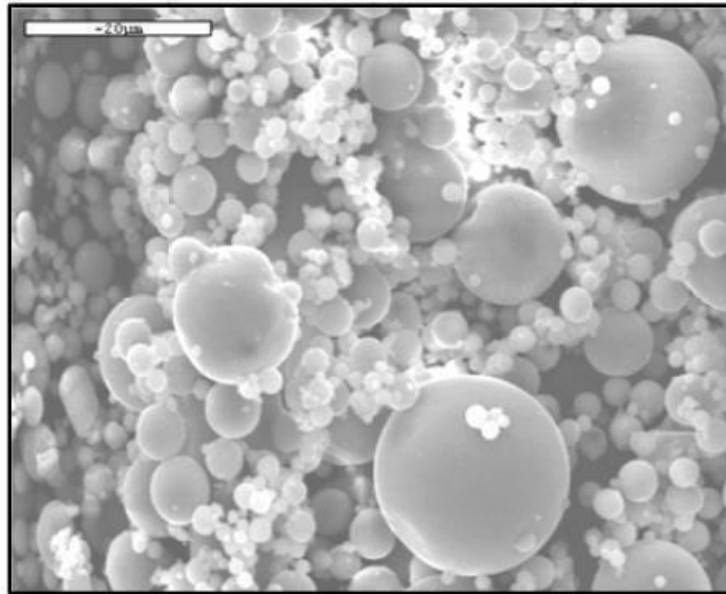


Figura 5. Representación esquemática de la zona de combustión en una central eléctrica [34].

Las cenizas volantes contienen principalmente sílice ( $\text{SiO}_2$ ), alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) y óxido de calcio ( $\text{CaO}$ ) [38][39]. Se clasifica en dos tipos: tipo C y tipo F. El tipo C consta de propiedades puzolánicas y cementantes con un alto contenido de calcio y donde la suma de sus óxidos principales debe estar en el rango de 50- 70% en composición [38][39]. El tipo F consta solo de propiedades puzolánicas, con un contenido mínimo de sus óxidos principales ( $\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) del 70% en peso según la ASTM C618-14 [38].

Las partículas son normalmente esféricas (ver figura 6) y pueden ser huecas o contener otras partículas más pequeñas [40]. Consisten principalmente en una fase vítrea y unas pocas fases cristalinas minoritarias como el cuarzo (5-13%), mullita (8-14%) y magnetita (3-10%) [12] [40].



*Figura 6. Micrografía de ceniza volante tipo F [14].*

La composición de las cenizas volantes puede variar según el tipo de carbón utilizado y el proceso de incineración en la planta de energía. Tras un estudio exhaustivo de un gran número de tipos de cenizas, Fernández-Jiménez, Palomo y colaboradores [41] concluyeron que para que las cenizas volantes tipo F sean aptas para su uso en la fabricación de cementos alcalinos, deben cumplir los siguientes requisitos [14] [40]:

- a) Porcentaje de inquemados < 5 %;
- b)  $[\text{Fe}_2\text{O}_3] \leq 10 \%$ ;
- c)  $[\text{CaO}] \leq 10 \%$ ;
- d)  $[\text{SiO}_2]$  reactiva > 40 %
- e) [partículas < 45  $\mu\text{m}$ ] 80 %- 90 %;
- f) Contenido en fase vítrea > 50 %;
- g) Relación  $[\text{SiO}_2]_{\text{reactivo}} / [\text{Al}_2\text{O}_3]_{\text{reactivo}} \approx 1.6$  ó 2.2.

### 2.3.2 Escoria granulada de alto horno (EGAH)

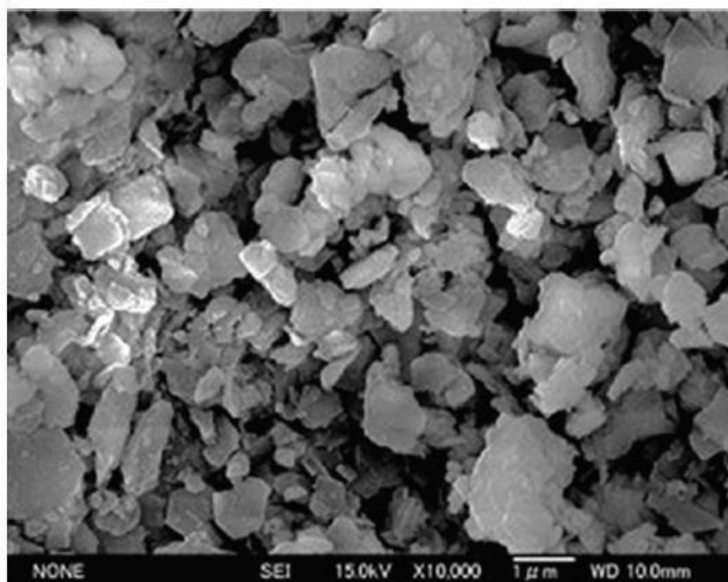
La escoria de alto horno (EAH) (ver figura 7) se forma cuando el mineral de hierro o los gránulos de hierro (el coque) y un fundente (ya sea piedra caliza o dolomita) se funden en un alto horno. Cuando se completa el proceso de fundición metalúrgica, se han creado los procesos químicos entre los aluminatos y silicatos del mineral y la ceniza del coque para formar un producto no metálico llamado escoria de alto horno (EAH). Durante el período de enfriamiento y endurecimiento de su estado fundido, la EAH se puede enfriar de varias maneras para formar cualquiera de los diferentes tipos de productos de EAH [4]. Los tipos de EAH son escoria granulada, escoria peletizada, escoria expandida o espumada y escoria enfriada por aire. Entre estos, la escoria granulada es la que más comúnmente se usa como mezcla mineral [42].

Para procesar la EAH en una forma adecuada para su uso como material cementante, se pueden emplear dos técnicas: granulación y peletización. En la técnica de granulación, la escoria fundida es lanzada sobre un vertedero a chorros de agua a alta presión que la enfría rápidamente formando gránulos de 5 mm de diámetro; sin embargo, en la técnica de peletización, la escoria fundida se vierte en un tambor giratorio que contiene agua fría, las aletas dentro del tambor giratorio arrojan escoria fundida en el aire hacia las paredes del tambor donde se rocía agua para enfriarla rápidamente. Este proceso produce partículas de un tamaño de 100  $\mu\text{m}$  en polvo, de las cuales se utiliza un tamaño de partículas de menos de 6  $\mu\text{m}$  [39] .



Es esencial que la escoria se enfríe rápidamente para formar una estructura vítrea o fracción amorfa en grandes proporciones, que es lo que se desea para que reaccione en la mezcla. Si la EAH se enfría lentamente, esto permite que se forme una estructura cristalina bien ordenada, estable y no reactiva.

La escoria granulada de alto horno (EGAH) se muele normalmente como un cemento común y es conocida como escoria granulada de alto horno (EGAHM), donde se sabe que tiene propiedades ventajosas para la industria del concreto, al ser relativamente económica de obtener, altamente resistente al ataque químico y mantiene excelentes propiedades térmicas [4]. Además, este material presenta propiedades puzolánicas y cementantes, donde en conjunto con agua aporta muy poco en resistencia, pero con la presencia de un activador alcalino es hidratada correctamente generando muy buenos resultados a compresión. Tiene características como resistencia a la corrosión, ataque de sulfatos e impermeabilidad al agua. La EGAHM aumenta el calor de hidratación, reduce el secado por contracción, la fluencia, la pérdida de agua y aumenta la resistencia a la compresión [42]. Los principales componentes de la escoria son  $\text{CaO}$  (35–40%),  $\text{SiO}_2$  (25–35%),  $\text{MgO}$  (5–10%) y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (5–15%) y los constituyentes minoritarios incluyen S,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}$  y  $\text{K}_2\text{O}$  (con porcentajes inferiores al 1%) [4] [42]. En promedio, la escoria contiene entre un 90 al 95% de fase vítrea (un silicato de calcio despolimerizado) y una mezcla, generalmente como una solución sólida, de fases cristalinas minoritarias: gehlenita ( $2\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{SiO}_2$ ) y akermanita ( $2\text{CaO}.\text{MgO}.2\text{SiO}_2$ ) [42].



*Figura 7. Microestructura de escoria de alto horno a través del MEB [39].*

### **2.3.3 Mezclas de cemento Pórtland ordinario (CPO) y ceniza volante (CV)**

La sustitución parcial del cemento Pórtland por cenizas volantes de carbón se ha estudiado y observado que puede tener efectos favorables sobre las propiedades del cemento mezclado, tales como calor reducido de hidratación, permeabilidad reducida y resistencias posteriores más altas debido a la reacción puzolánica entre la portlandita y las fases vítreas presentes en las cenizas volantes. Aunque hay que tener en cuenta que el porcentaje de reemplazo del clíinker de cemento Pórtland con cenizas volantes se limita solamente al 35% debido al desarrollo deficiente de la resistencia inicial, ya que la reacción puzolánica entre las cenizas volantes y la portlandita es lenta a temperatura ambiente [43].

La mezcla de cemento Pórtland con cenizas volantes provoca que disminuya la cantidad de portlandita en la mezcla hidratada, debido a que: (i) las cenizas volantes presentan una reactividad muy baja y (ii) el CaO en las cenizas volantes funciona como fuente adicional de calcio. Las de clase F contienen entre 15 y 35% de alúmina, por lo que la mezcla de CPO con este material da como resultado altas cantidades de fases ricas en Al y bajas cantidades en CaO [33].

Para un reemplazo  $\geq 60\%$  del cemento Pórtland por cenizas volantes, se ha observado el agotamiento completo de la portlandita después de períodos de hidratación de 1 año o más. Después de este tiempo, cuando una cantidad significativa de cenizas volantes ha reaccionado, aparece una disminución de la cantidad de ettringita, lo cual se debe al alto contenido de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y bajo contenido de  $\text{SO}_3$  en este material y a la vez un aumento de la cantidad de fases AFm como monosulfato o monocarbonato, además que se ha reportado la presencia de esträtlingita. El C–S–H formado en las mezclas CPO – CV tiene una relación Ca/Si más baja y contiene más Al. Sin embargo, en contraste con los resultados del modelado termodinámico, se ha observado la presencia de esträtlingita, la cual va en aumento con el incremento del % de CV en la mezcla (ver figura 8) [33].

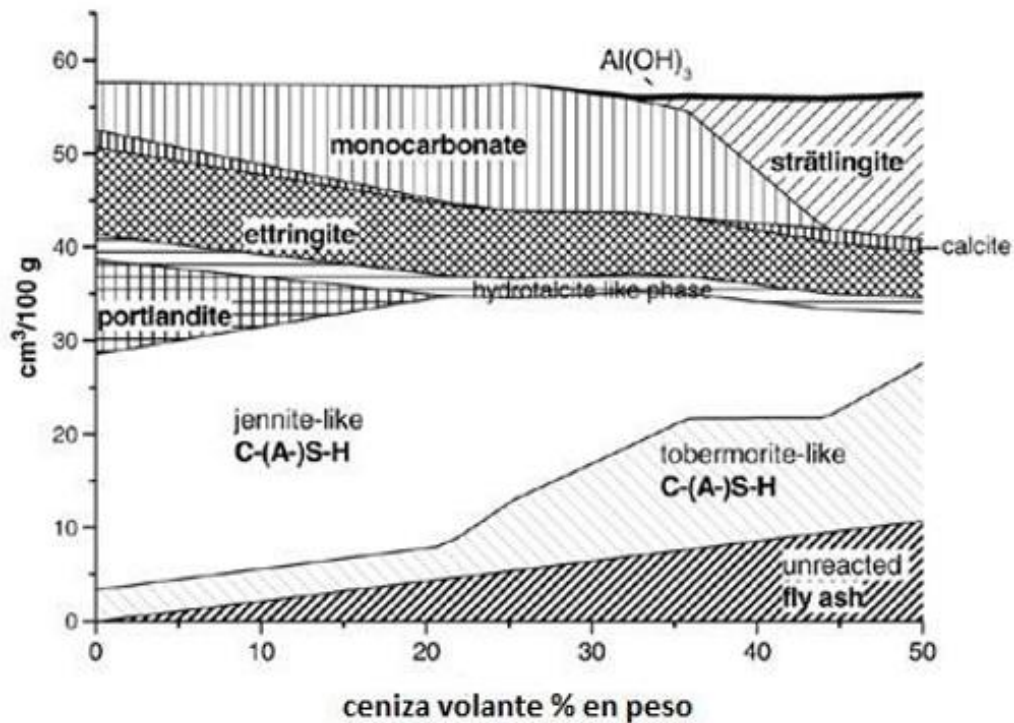


Figura 8. Cambios modelados en el cemento Pórtland hidratado al mezclarlo con cenizas volantes [33].

Gebler y Klieger concluyeron que los concretos de cenizas volantes Clase F requerían más curado húmedo inicial para el desarrollo de resistencia a la

compresión, que los concretos que contienen cenizas volantes Clase C o concretos de control. Los autores reportaron que, a edades tempranas, la resistencia a la compresión de los concretos que contienen cenizas volantes, sin depender el tipo de ceniza, no se vio afectada fundamentalmente por la disponibilidad de humedad durante el curado, en comparación con los concretos sin cenizas volantes. Lo cual mostró la importancia de un curado adecuado para el desarrollo de la resistencia del concreto con o sin cenizas volantes. Generalmente, en edades posteriores, los concretos sin ceniza volante fueron menos sensibles a la falta de humedad que los concretos que contenían ceniza volante [44].

#### **2.3.4 Mezclas de cemento Pórtland ordinario (CPO) y escoria granulada de alto horno (EGAH)**

La escoria granulada de alto horno (EGAH) contiene más  $\text{CaO}$  pero significativamente menos  $\text{Al}_2\text{O}_3$  que las CV. Al mezclar CPO con EGHAH, los resultados son similares al sistema de CPO con CV, es decir: la desestabilización de la portlandita, pero esta vez debido al mayor contenido de  $\text{CaO}$  y solo a altos niveles de reemplazo [33].

Hay autores que han predicho que en sistemas de CPO-escoria, donde suponen una hidratación completa de los dos materiales, observaron la ausencia de portlandita en estos sistemas, pero con alto porcentaje de escoria de alto horno, también observaron la formación de C-S-H con una relación a/s más baja y la formación de fases como AFm, ettringita y una fase similar a la hidrotalcita. Otra cuestión importante es que generalmente las EGHAH no se hidratan por completo, aunque pasen hasta 20 años de creado un cemento con dicho material, lo cual es demostrado con granos de escoria residual que se han encontrado al ensayar a estas edades [33].

Como se puede apreciar en la figura 9, experimentalmente, se ha observado la presencia de portlandita, C-S-H, ettringita, AFm (monosulfato y monocarbonato) y una fase similar a hidrotalcita en sistemas hidratados de CPO-EGAH. Se ha observado que un alto contenido de EGHAH conduce a la formación de menos ettringita. En tiempos de hidratación más prolongados se encuentra menos

portlandita que en los cementos Pórtland puros. A pesar de que las escorias de altos hornos contienen más  $\text{Al}_2\text{O}_3$  que CPO, lo que podría conducir a más fases AFm y AFt en los compuestos CPO-EGAH, generalmente se observan menos de estas fases que en CPO puro. El C-S-H formado en las mezclas PCO-escoria tiene una relación Ca/Si más baja y una relación Al/Si más alta que la de CPO puro [33].

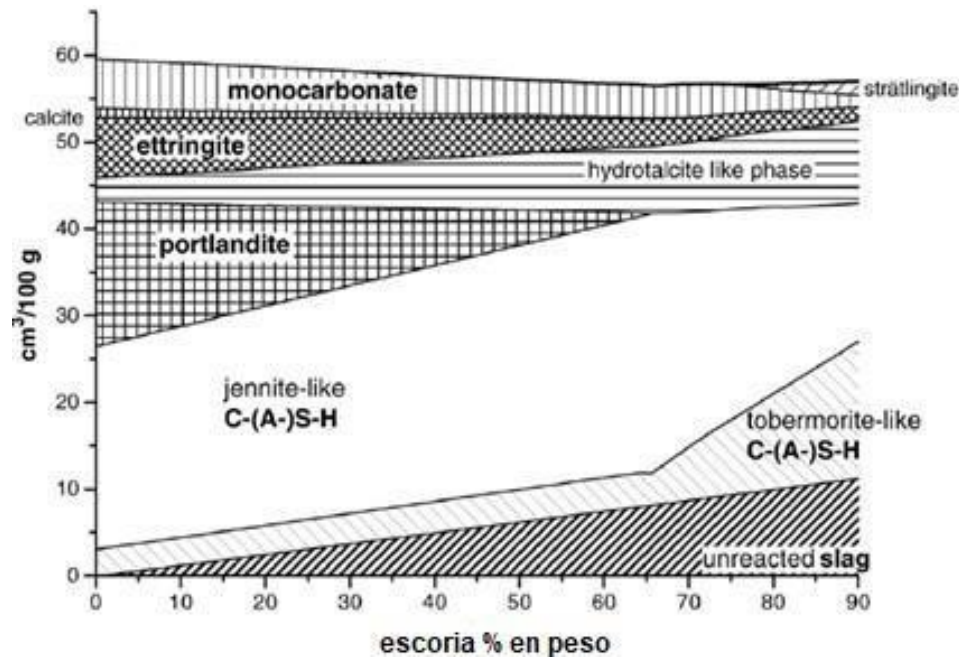


Figura 9. Cambios modelados en cemento Pórtland hidratado al mezclarlo con escoria de alto horno [33].

Según las investigaciones de L. Espinoza y colaboradores [45], la sustitución del CPO con EAH en los sistemas desarrollados no resultaron beneficiosos para las propiedades mecánicas del concreto hasta los 28 días de curado, como se muestra en la figura 10, donde a medida que aumenta el % de sustitución de la EAH (llegando hasta un 70% en composición con un 30% de CPO), disminuyen las propiedades mecánicas del concreto, solamente en presencia de hidratación con agua.

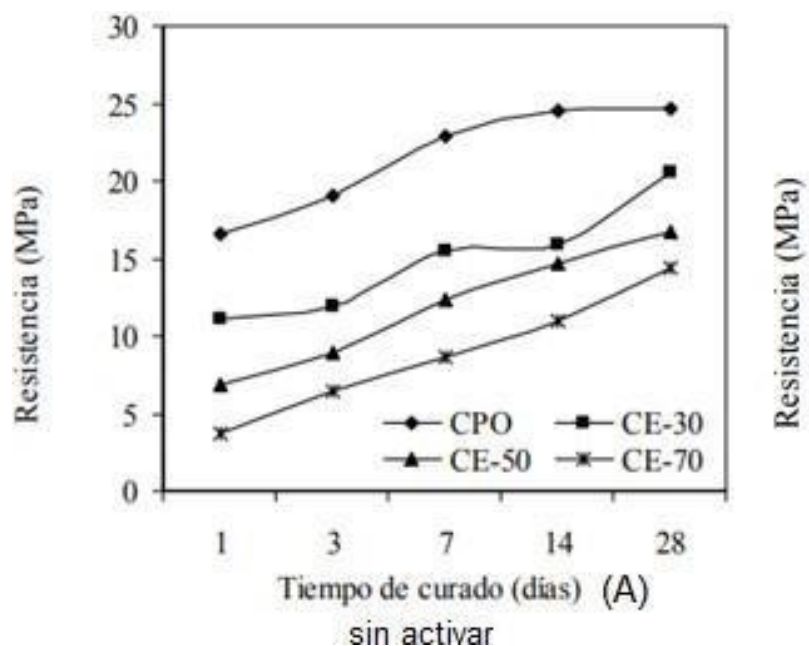


Figura 10. Resistencia a la compresión de concretos en presencia de EAH [45].

### 2.3.5 Utilización de materiales cementicios suplementarios (MCSs) en la síntesis y elaboración del cemento sulfoaluminoso (CSA)

La influencia de los aditivos minerales en las características de expansión de los CSA no se comprende completamente ya que no solo alteran las propiedades físicas, sino que también influyen en la química de la solución de poros del sistema de cemento expansivo [23]. Se sabe que el uso de aditivos minerales reduce la alcalinidad de la solución de poros debido a la unión del álcali en la formación del gel C-(A)-S-H [23] [46]. En un estudio de Folliard y colaboradores, se informa que la mezcla del cemento CSA con cenizas volantes reduce el grado de expansión [23]. Según García-Maté [17], P. Chaunsali y P. Mondal [23] existen estudios muy limitados sobre el uso de aditivos minerales con cementos CSA, por lo que justifican investigaciones detalladas en esta dirección, considerando el efecto beneficioso de la adición de aditivos minerales sobre las propiedades del concreto.

Wang y colaboradores [47] plantearon que en el caso de los desechos industriales de escoria y cenizas volantes al mezclarlos con CSA, puede apreciarse que a medida que aumenta la relación cemento-mineral, el consumo de agua de consistencia estándar de cemento comienza a disminuir, pero cuando

la relación cemento-mineral es mayor de 25:25, el consumo de agua de consistencia estándar de cemento es básicamente estable (ver tabla 2). Si en la mezcla aumenta el contenido de CV con respecto al de escoria vemos como se necesita mayor requerimiento de agua y el caso óptimo se puede apreciar con valores iguales de estos desechos, pero en relación de 25% para cada uno, observando que resultó el menor % de agua de todos los sistemas creados.

*Tabla 2. Requerimiento de agua y tiempo de fraguado del cemento CSA con diferentes proporciones de escorias y cenizas volantes [47].*

Muestras	Proporción % en peso			requerimiento agua %	tiempo fraguado en min	
	CSA	escoria	ceniza volante		inicial	final
AS	100	0	0	28.0	92	151
S0	50	0	50	31.6	186	295
FS1	50	10	40	31.4	171	286
FS2	50	20	30	29.2	160	270
FS3	50	25	25	27.9	143	259
FS4	50	30	20	28.2	125	251
FS5	50	40	10	28.4	118	238
F0	50	50	0	28.6	109	212

Wang y colaboradores [47] también plantearon que tanto la escoria y las cenizas volantes, como aditivos minerales activos, tienen cierta influencia en las propiedades mecánicas de los materiales a base de CSA. La combinación de escoria y cenizas volantes en una proporción adecuada tiene un efecto de superposición sobre la resistencia de la pasta de CSA.

García-Maté y colaboradores [17] plantearon que en una mezcla de CSA y CV, la porosidad disminuye al disminuir la cantidad de agua y aumentar la de CV por efecto de relleno y esto aumenta al pasar el tiempo, pero afectando las resistencias mecánicas si se incrementa el contenido de CV. Cuando se sustituye parcialmente el cemento CSA por CV, se puede observar en las propiedades mecánicas que presenta dos efectos diferentes: a) relleno y b) efecto de dilución. El primero aumenta levemente las resistencias a la compresión de pastas con 15% en peso de CV y relación  $a/CSA=0,50$  o  $0,65$ .

Por el contrario, el segundo predomina cuando se añade un 30% o más en peso de CV, dejando consecuencias negativas en las resistencias mecánicas. Para una relación agua/mezcla fija, las propiedades mecánicas de las pastas disminuyen al aumentar la cantidad de CV y consigo disminuye la trabajabilidad de la mezcla; pero si se fuera aumentando el contenido de agua buscando mejorar dicha trabajabilidad, sería peor el resultado para el sistema, ya que provoca mayores valores de porosidad.

En la investigación de P.Chaunsali, P.Mondal y colaboradores [23] determinaron parte de sus resultados mostrados en la figura 11, donde se observa las características de expansión del aglutinante CPO-CSA-MCSs, que a la vez se compara con la mezcla CPO-CSA. El contenido de CSA fue constante (es decir, 15% en peso del ligante cementoso total) en todas las mezclas. La Clase F de CV (al 15% en peso) resultó ser la de mayor expansión mientras que la Clase C (al 15% en peso) redujo la expansión de la pasta de cemento OPC-CSA.

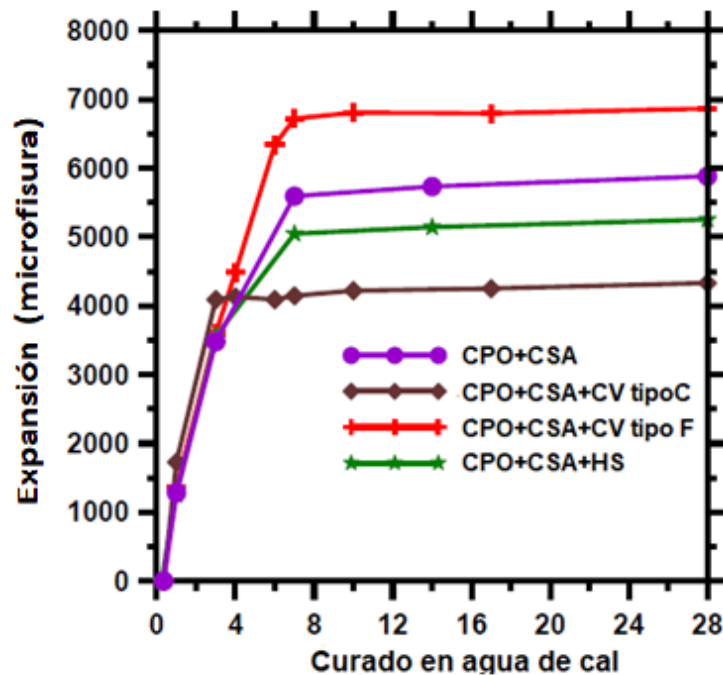


Figura 11. Deformación sin restricciones de pastas de cemento a base de CSA en curado con agua de cal saturada a relación  $a/c = 0,44$  [23].



P.Chaunsali, P.Mondal y colaboradores [23] también determinaron la evolución de la porosidad capilar con el tiempo en sus muestras CPO-CSA-MCSs (ver figura 12). Como ninguna de las muestras de CPO-CSA-MCSs presentó agrietamiento, se observó una disminución de la porosidad en todas las muestras con el tiempo. La mezcla de CV de Clase F exhibió la porosidad más alta en todas las edades. En general, se puede pensar que el proceso de expansión aumenta la porosidad del sistema, pero ese no fue el caso aquí, ya que la hidratación continua de CPO resultó en el llenado de poros adicionales creados durante el proceso de expansión.

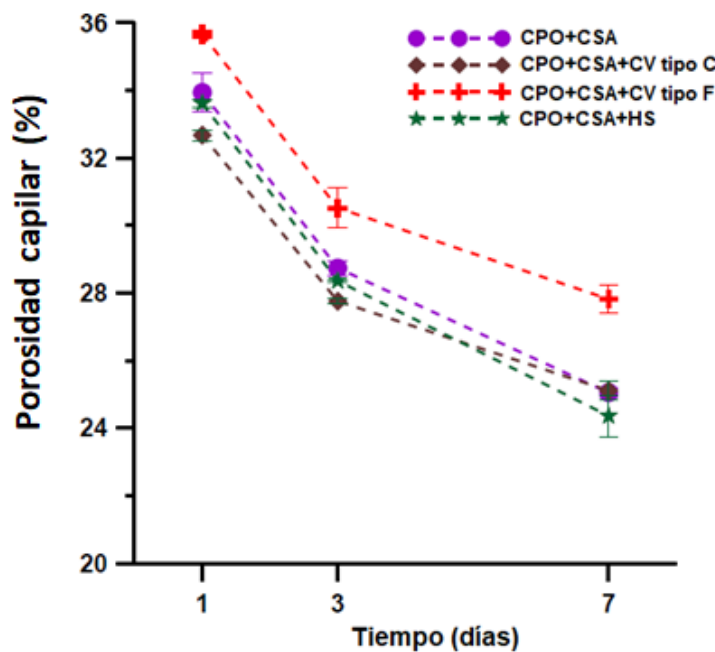


Figura 12. Evolución de la porosidad capilar en la mezcla CPO-CSA-MCSs [23].

## 2.4 Activadores alcalinos

Los activadores alcalinos son los encargados de crear una basicidad en el medio acuoso que se encuentren para provocar que los aluminosilicatos se hidrolicen correctamente, para de esta forma crear una estructura compacta y que sea resistente mecánicamente, de ahí la importancia de estos en el proceso de activación [14].

Los activadores alcalinos más utilizados son [14]:

- Hidróxidos (NaOH, KOH)
- Silicatos ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ )

- c) Sales de ácido débil ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )
- d) Sales de ácido fuerte ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )

La función fundamental de un activador alcalino en un material activado por álcali es disolver el aluminosilicato y acelerar la reacción, que se obtiene generando un alto pH. Los silicatos e hidróxidos alcalinos generan los valores de pH más altos, mientras que los carbonatos y sulfatos crean condiciones moderadamente alcalinas [36].

En términos generales, el pH de las soluciones de activación debe ser superior a 11,5. Para las escorias vítreas de alto horno los valores de pH se encuentran alrededor de 13-13,6. Teniendo en cuenta que soluciones activantes de NaOH aunque presentan pH más alto que el activador silicato de sodio, se ha estudiado que los mejores resultados de resistencia mecánica son obtenidos con silicato, lo que demuestra que la selección adecuada del activador es clave [36].

En el caso de las cenizas volantes, como son materiales de bajo contenido de calcio, se necesitan valores de pH muy altos, para poder romper el enlace iónico generado en el sistema aglutinante-activador y así hidrolizar correctamente la sílice y el aluminio que se encuentra en el material [36].

#### **2.4.1 Hidróxido de sodio (NaOH)**

El hidróxido de sodio es una sustancia que cuando se encuentra en presencia de agua, crea una reacción exotérmica y la solución desprende gran cantidad de calor [41]. Este material juega un rol importante ya que, al entrar en contacto con el material, los iones  $\text{OH}^-$ , tienen la capacidad para romper los enlaces Si-O y Al-O empezando por la superficie del material, de tal forma empieza a formarse geles ricos en aluminio (ver Figura 13 gel 1) y posteriormente los geles van evolucionando con la incorporación de silicio (gel 2), lo que provoca que aumenten las resistencias mecánicas en el sistema por la presencia del silicio [41].

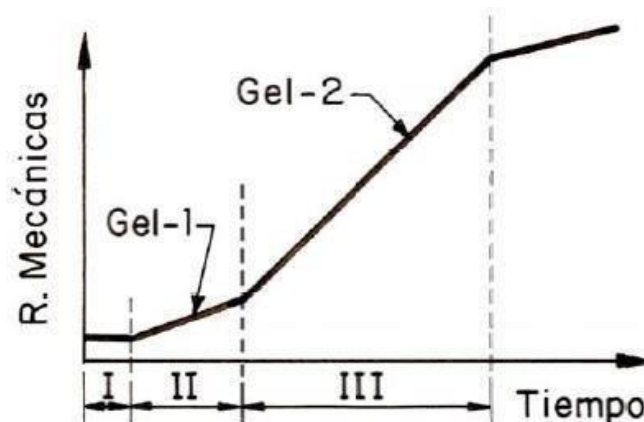


Figura 13. Descripción esquemática de la evolución de las propiedades mecánicas con el tiempo de reacción en función de la composición química del gel en presencia de NaOH [41].

Las soluciones con hidróxido de sodio son sumamente elevadas en alcalinidad (pH máximo), es un producto de elevado costo y deja una marcada huella de carbono en su utilización, lo que le confiere un carácter agresivo a cualquier material cementante en que se le incorporase para su fabricación [14]. Debido a esto será empleado en esta investigación en menor proporción, ya que será mezclado con silicato de sodio, para de esta forma producir una solución alcalina que se utiliza con mayor frecuencia [48] y que mejore la trabajabilidad de las pastas, ya que promueve la disolución de la materia prima en ambientes alcalinos [49].

#### 2.4.2 Silicato de sodio ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ )

Es una sustancia que al entrar en contacto con el agua se disuelve en ella para terminar formando una solución alcalina [50][51]:

S. Bachhav y colaboradores [50] plantean que un solo activador, ya sea hidróxido de sodio o silicato de sodio, por sí solos no son muy efectivos. Por lo tanto, la combinación de soluciones de hidróxido de sodio y silicato de sodio se utiliza para la activación de concretos activados alcalinamente a base de cenizas volantes. Los investigadores mantienen la proporción de silicato de sodio a hidróxido de sodio en masa de 2 o 3 para una mejor resistencia. Esta relación fue la más utilizada para la mayoría de sus mezclas porque según los autores la solución de silicato de sodio es considerablemente más barata que la solución de hidróxido de sodio.

Según Y.M.Liew y colaboradores [48] se requiere hidróxido de sodio alcalino para la disolución de fuentes de aluminosilicatos, mientras que la solución de silicato de sodio actúa como aglutinante, activador alcalino y dispersante o plastificante [52]. Las soluciones alcalinas también inducen una cierta cantidad de átomos de Si y Al para disolver las fuentes de aluminosilicato y terminar formando una estructura rígida.

El silicato de sodio es la solución de activación preferida debido a su contenido de silicato soluble, que tiende a aumentar la velocidad de la reacción de polimerización [48] [53].

Los resultados obtenidos por Mustafa Al Bakri y colaboradores [54] plantean que la relación de  $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}=2.5$  da una alta resistencia a la compresión, con un valor de 57 MPa. Cabe señalar que el  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  es un producto químico de fraguado rápido y un material aglutinante que requiere una combinación diferente de proporciones con las cantidades de NaOH.

Sathonsaowaphak y colaboradores [55] señalaron que el NaOH costaba menos que el  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  y, por lo tanto, la mezcla debería utilizar una relación baja de  $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$ , manteniendo al mismo tiempo su resistencia y trabajabilidad.

#### **2.4.3 Sulfato de sodio ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )**

El sulfato de sodio es una sustancia incolora, cristalina y soluble en agua [14]. Es una sal neutra que procede de un ácido y una base fuerte, lo que provoca que en su proceso de hidrólisis (al mezclarse con agua) cambia la alcalinidad del medio que se encuentre [14]. Criado y colaboradores [56] analizaron la influencia del  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  en el proceso de activación alcalina de cenizas volantes. Los resultados obtenidos indican que las resistencias mecánicas y el grado de reacción disminuyeron tras 7 días de hidratación, esto puede ser debido a que este activador no le ofrece el valor de pH necesario para seguir hidratando las partículas de la CV, pero también concluyeron que su presencia no afectó la naturaleza de los productos de reacción que precipitan durante el proceso de activación alcalina.

Donatello y colaboradores [43] en su estudio sobre la hidratación de un cemento

híbrido basado en la mezcla de ceniza volante (~ 80 %), clínker Pórtland (~20 %) y 4 % de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , observaron que en el cemento híbrido la presencia de sulfato de sodio puede activar a la ceniza volante satisfactoriamente sin afectar a la hidratación del clínker Pórtland con tiempos de fraguado menores que usando otro activador. Además, la hidratación de la fase alita ( $\text{C}_3\text{S}$ ) es mejorada, para de esta forma aumentar las resistencias mecánicas.

## **2.5 Cementos activados alcalinamente (CAA)**

Los cementos alcalinos se establecen como la activación alcalina de una fuente de aluminosilicatos o materiales silicoaluminosos, ya sea de origen natural o procedente de residuos industriales [5], donde al entrar en contacto activadores sólidos o líquidos de naturaleza alcalina, se genera en la reacción, un gel de hidratación [51].

Estos activadores, al mezclarlos con materiales silicoaluminosos de naturaleza amorfa o vítrea, fraguan y endurecen para dar lugar a un conglomerante con buenas propiedades mecánico-resistentes [14]. Podemos encontrar dos grandes modelos de activación alcalina, tales como [5]:

Modelo 1: Activación de materiales especialmente ricos en calcio y silicio, entre los que se puede encontrar las escorias de alto horno ( $\text{SiO}_2 + \text{CaO} > 70\%$ ), en condiciones de alcalinidad relativamente suaves ya que no son de gran reactividad. En este caso se forma como principal producto de reacción un gel C-S-H (silicato cálcico hidratado), similar al obtenido en la hidratación de un cemento Pórtland que incorpora un pequeño porcentaje de Al en su estructura (Gel C-(A)-S-H) [5] [40]. B.C. McLellan y colaboradores [57] plantearon que para el caso de las escorias de alto horno pertenecientes a este grupo los activadores a base de sales como  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  y  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  sale más económico y efectivo su uso, y a la vez tienden a endurecer rápidamente.

Modelo 2: Activación de materiales compuestos fundamentalmente por aluminio y silicio. Este segundo gran modelo de activación alcalina se centra en materiales con bajos contenidos en CaO, como puede ser el metacaolín o las cenizas volantes tipo F. Para este modelo se necesitan disoluciones de una alta alcalinidad y temperaturas de curado entre 60-150°C ya que es más difícil hacer reaccionar estos materiales y terminar creando un gel N-A-S-H (silicoaluminato

alcalino hidratado) [5] [40]. Según G. Kovalchuk y colaboradores [58], los materiales a base de ceniza volante incluidos en este modelo para poder endurecer la mezcla necesitan condiciones de curado diferentes, es decir, para aumentar las reacciones de hidratación hay que aumentar la temperatura y tener en cuenta un activador adecuado, teniendo en cuenta que si son muy reactivas más complicado será este proceso para terminar obteniendo buenos resultados de resistencia a la compresión. De acuerdo con G. Görhan y colaboradores [59], mencionan que el gel N-A-S-H que se obtiene de activar estos materiales dependerá en gran medida del activador alcalino, la temperatura de curado y del tiempo de hidratación.

En la investigación de L. Espinoza y colaboradores [45] referentes al modelo 1, mencionaron que al emplear EAH como remplazo total del CPO, se requiere su activación con un agente alcalino tal como NaOH,  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  o mezcla de ellos. La EAH al igual que el CPO, tiene propiedades hidráulicas, pero su velocidad de reacción con el agua es más lenta y esto es debido a la formación de una capa ácida con contenido de sílice que impide la penetración del agua hacia el interior de la estructura.

En la Figura 14 Espinoza y colaboradores [45] presentan los resultados de resistencia mecánica a la compresión de concretos 100 % EAH activada con álcalis, donde se utilizó silicato de sodio ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) grado industrial. La comparación, los autores la realizan con concretos 100 % CPO y plantean que al principio las resistencias de escoria se ven inferiores a las de CPO, pero ya para los 28 días de curado las resistencias sobrepasan los valores presentados por el CPO. El desarrollo de resistencia es mayor cuando la EAH se activa con 8% de  $\text{Na}_2\text{O}$  y será menor si disminuye este % añadido. Esto último, como consecuencia de que al incrementar la concentración de  $\text{Na}_2\text{O}$  se incrementa la intensidad del ataque químico sobre los granos de EAH y más productos son creados, además del surgimiento con mayor intensidad del gel de sílice que tanto ayuda en el proceso final.

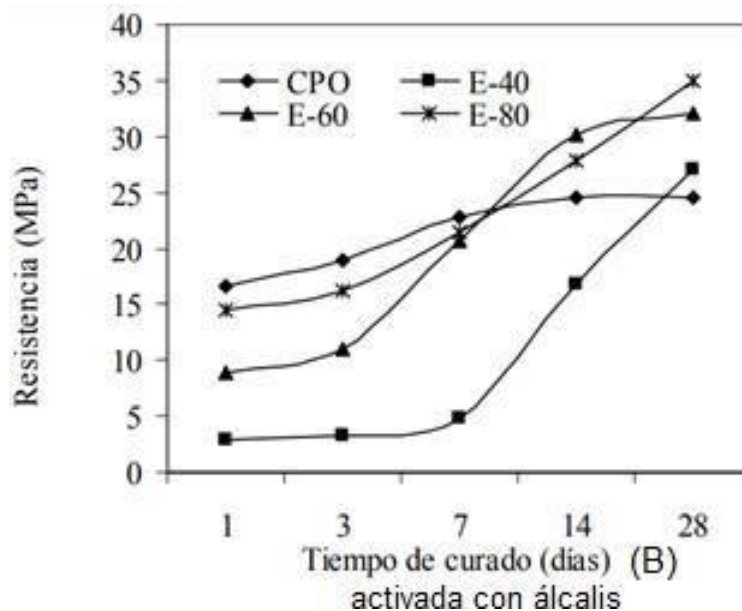


Figura 14. Resistencia a la compresión de concretos de EAH activada con álcalis [45].

## 2.6 Cementos híbridos

A los cementos activados alcalinamente con porcentajes de clínker de cemento Portland inferiores al 30% y porcentajes superiores al 70% de materiales cementicios suplementarios se les denomina “Cementos híbridos”. Estas mezclas presentan una gran versatilidad por aprovechar muy bien las propiedades de las materias primas que lo componen [5]. Por un lado, admiten grandes cantidades de adiciones minerales (subproductos industriales o puzolanas naturales) que necesitan ser activados alcalinamente y por otro lado muy pequeña cantidad de cemento que al mezclarlo con agua endurece la mezcla en su conjunto. Con las ventajas de: reducir la cantidad de clínker en la mezcla, contribuir al ahorro energético y a la conservación de los recursos naturales, lo que hace, que en la actualidad estén siendo objeto de numerosas investigaciones, teniendo en cuenta que pueden llegar a desarrollar características y/o prestaciones similares o incluso superiores a las de un cemento Portland común [14].

Los cementos híbridos alcalinos presentan una determinada amplitud composicional que trae consigo diversas clasificaciones o subgrupos, como pueden ser [14] [40]:

- a) Activación alcalina de materiales con bajo contenido en clínker de cemento

Pórtland y alto porcentaje en adiciones minerales, como pueden ser: cemento + escoria; cemento + ceniza volante; cemento + escoria + ceniza volante.

- b) Activación alcalina de mezclas que no contienen cemento Pórtland: escorias de horno alto + ceniza volante; escoria fosforosa + escoria de horno alto + ceniza volante; etc.

Con la creación de estos cementos se estarían conservando los aspectos positivos de los materiales cementicios suplementarios activados alcalinamente con las del cemento Pórtland tradicional o un cemento sulfoaluminoso, siempre buscando que se inserten en nuestra vida cotidiana como materiales de mayor durabilidad y de buenas propiedades mecánicas [19].

### 2.6.1 Hidratación de cementos híbridos base escoria granulada de alto horno con cemento Pórtland

En los cementos híbridos base escoria de alto horno, la activación alcalina al producirse genera productos de reacción que se parecen mucho a los productos que se obtienen en la hidratación de un cemento Pórtland (ver figura 15), donde el gel C-A-S-H es el principal producto de reacción que se forma, y además su composición y estructura varían de un C-S-H formado por un CPO [40].

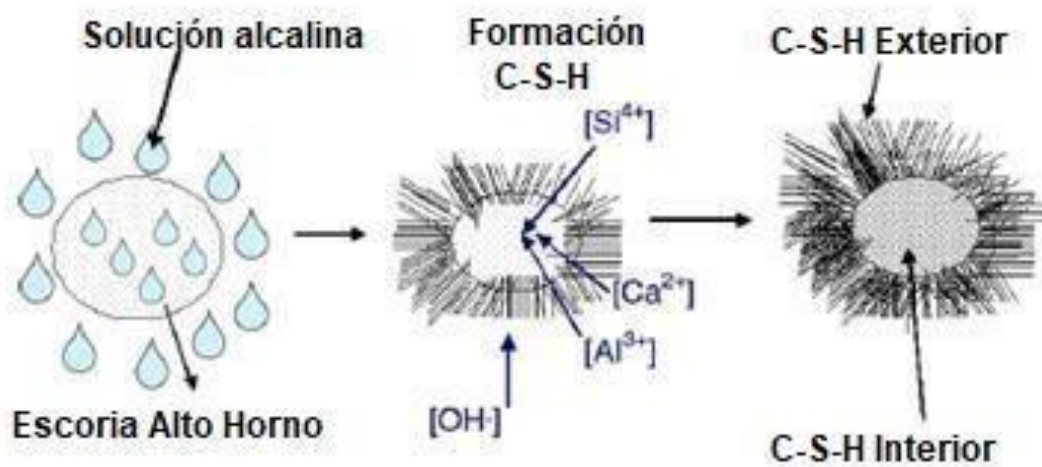


Figura 15. Mecanismo de reacción en una partícula de escoria activada por álcalis [40].



### **2.6.2 Hidratación de cementos híbridos base ceniza volante con cemento Pórtland**

En los cementos con activación alcalina de materiales como la ceniza volante, con bajo contenido en CaO y rica en SiO<sub>2</sub> y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, se propuso un modelo general por Glukhovsky, que explica que las reacciones de activación están basadas en tres etapas muy diferenciadas: (a) destrucción-coagulación; (b) condensación por coagulación; y (c) condensación-cristalización [40].

(a) destrucción-coagulación: en esta etapa los iones OH<sup>-</sup> en el activador alcalino inician la reacción rompiendo los enlaces Al-O-Si y los Si-O-Si. Estos iones redistribuyen su densidad electrónica alrededor de los átomos de aluminio y silicio, debilitando los enlaces y haciéndolos más propensos a romperse.

(b) condensación por coagulación: en esta etapa la acumulación de especies iónicas favorece el contacto entre los productos desagregados y se inicia la policondensación. Además, que los aluminatos que se encuentran presentes contribuyen en la polimerización, los cuales van remplazando isomórficamente los tetraedros de silicio y el metal alcalino va catalizando la reacción en la primera etapa, para en la segunda actuar como componente estructural.

(c) condensación-cristalización: es la etapa en la que la precipitación de los productos es favorecida por la aparición de partículas en la fase sólida y a la vez la composición de dichos productos va a depender de la mineralogía y composición química de las materias primas, el activador alcalino utilizado y las condiciones de curado.

El mecanismo que rige la activación alcalina de las cenizas volantes se basa en un modelo propuesto por Palomo y Fernández-Jiménez, donde el proceso consta de dos etapas: (a) nucleación y (b) crecimiento. En la primera se muestra la disolución de los aluminatos presentes en la ceniza y la formación de especies iónicas complejas por polimerización, es una etapa altamente dependiente de parámetros cinéticos y termodinámicos que cubre las dos primeras etapas propuestas por Glukhovsky. En la segunda, es cuando los núcleos alcanzan un tamaño crítico y el cristal comienza a crecer, pero a un paso más lento debido a las condiciones experimentales. El resultado final de dicha activación alcalina

para cenizas volantes es una matriz amorfa con propiedades cementosas cuyo componente principal no es otro que el gel N-A-S-H (ver figura 16) [40].

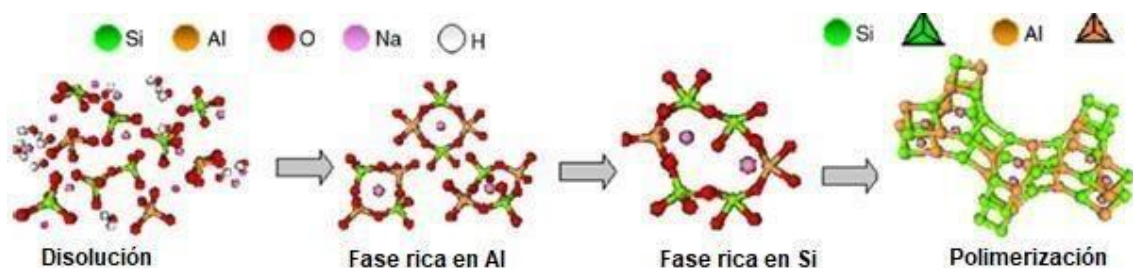


Figura 16. Modelo propuesto para la formación de gel N-A-S-H [40].

Autores como Sánchez Herrero y colaboradores [30] plantean que existen cementos híbridos binarios y ternarios que incluyen: cementos Pórtland + aluminato de calcio, cementos Pórtland + sulfoaluminoso belítico [60] y cementos Pórtland + aluminosilicatos activados por álcali [19] donde comentan que el tercer sistema ha sido muy estudiado en los últimos años con resultados competentes, elaborados a temperatura ambiente y con la alta alcalinidad que poseen pueden inducir la reactividad necesaria al sistema, la cual favorece la precipitación simultánea de los geles (N,C)-A-S-H, (C,N)-A-S-H y C-A-S-H en la matriz cementante, en dependencia de los precursores empleados y sus cantidades [61] [62] [63] [64].

### 2.6.3 Hidratación con álcalis de cementos híbridos base (ceniza volante y escoria granulada de alto horno) con cemento Sulfoaluminoso (CSA)

En el caso de cementos híbridos que incluyen cemento sulfoaluminoso en su composición, los modelos vistos anteriormente no se pueden decir que aplican, ya que hasta la fecha no hay muchos estudios previos que así lo demuestren. Lo que se encuentra en estudio hoy en día es el análisis de la resistencia mecánica, la cinética de hidratación y la microestructura al variar las soluciones alcalinas y el pH en donde va a trabajar el CSA. Según varios autores en cuestiones de geles de hidratación lo que se forma es una mezcla de los geles (C-S-H, C-A-S-H y N-A-S-H), aunque otros aseguran que lo que se forma es un gel diferente a los anteriores [5].

Con el estudio de estos cementos híbridos con contenidos de CSA se va comprendiendo cada vez más que pueden contribuir sustancialmente a reducir el factor clínker, a ahorrar energía y conservar en mayor medida los recursos naturales. Con estos cementos se pueden formar sistemas híbridos binarios, ternarios y hasta cuaternarios, dependiendo del número de componentes.

El incorporar un cemento CSA en las mezclas híbridas reduciría aún más la cantidad de cemento Pórtland requerido y agregaría las características de este cemento, ya vistas anteriormente [30].

Pero para poder introducir este material como un componente más de un cemento híbrido es necesario comprender como se hidrata en determinadas condiciones de alcalinidad.

En investigaciones anteriores que tratan sobre la hidratación de  $C_4A_3\check{S}$  en presencia de álcalis se demostró que estos compuestos aceleran la cinética de hidratación del cemento sulfoaluminoso [30]. Ogawa y colaboradores [65], observaron cómo los mecanismos de hidratación del  $C_4A_3\check{S}$  en presencia de NaOH (concentraciones que van desde 0.05 a 0.2 M), ellos reportaron una hidratación muy acelerada a valores de pH más altos. Winnefeld y colaboradores llegaron a la conclusión de que la cinética de la reacción se aceleraba más eficientemente elevando el pH en el medio que añadiendo diferentes porcentajes de sulfato de calcio. Palou y colaboradores [66] observaron que el cemento sulfoaluminoso se hidrata considerablemente más rápido en presencia de soluciones de  $Na_2SO_4$  al 1, 2 o 3% que en agua [30].

Sánchez Herrera y colaboradores [30] concluyeron que los productos de hidratación en las pastas de cemento sulfoaluminoso resultantes de la hidratación con  $C_4A_3\check{S}$  en medios moderadamente alcalinos, con valores de pH no tan elevados, incluyen etringita expansiva. También expresan que la expansión de la pasta de  $C_4A_3\check{S}$  inducida por la formación de etringita del tipo expansiva se intensifica aún más cuando se eleva la concentración de álcali en el medio. Determinaron que la hidratación de  $C_4A_3\check{S}$  con una solución de NaOH 8 M acelera su hidratación, pero al mismo tiempo inhibe la formación de

etringita normal, favoreciendo la precipitación de otras fases. Concluyeron con que la reactividad de la belita es de gran importancia, ya que altera el tipo y la cantidad de hidratos formados [67].

Zhang y Chang [68] determinaron que mientras mayor era el pH utilizado para hidratar la ye'elimita (elevando la concentración de NaOH de 0,01 M a 8 M), mayor era el grado de reacción y la formación cristalina del gel de hidróxido de aluminio ( $\text{AH}_3$ ), que normalmente se comporta amorfo cuando se hidrata con agua [67].

## 2.7 HIPÓTESIS

---

El desarrollo de un cemento híbrido alcalino funcionará como conglomerado alternativo, conteniendo cementos Pórtland ordinario y sulfoaluminoso en su composición, utilizando en mayor medida desechos industriales como ceniza volante y escoria de alto horno.

## 2.8 OBJETIVOS

---

### **General:**

Estudiar y caracterizar un cemento híbrido alcalino, que presente una buena resistencia mecánica y una reducción en las emisiones de CO<sub>2</sub> respecto a la fabricación de un cemento Pórtland convencional.

### **Específicos:**

- Sintetizar cementos híbridos, activándolos con soluciones alcalinas tales como: solución alcalina tipo 1 con hidróxido de sodio, silicato de sodio y agua bidestilada y solución alcalina tipo 2 con sulfato de sodio y agua bidestilada.
- Evaluar propiedades mecánicas a temperatura ambiente y a 65°C para 3, 7, 14, 28 y 90 días de curado bajo agua.
- Realizar la caracterización de las muestras por Fluorescencia de Rayos X (FRX), Difracción de Rayos X (DRX), Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y Espectroscopía Infrarroja por Reflectancia Total Atenuada (ATR).
- Evaluar la influencia de la concentración de las soluciones activantes a utilizar respecto al desempeño mecánico y a determinadas características microestructurales de los sistemas híbridos creados.

## **2.9 CONTRIBUCIÓN CIENTÍFICA**

---

El uso de ceniza volante y escoria de alto horno en los últimos años han permitido reducir efectivamente el consumo de cemento mediante diferentes formas de inclusión en determinados tipos de mezclas, proporcionando una solución para el reciclaje de estos subproductos industriales. Con este estudio se pretende crear un cemento híbrido que al mezclar dichos materiales con pequeñas cantidades de cemento Pórtland y cemento sulfoaluminoso en determinadas soluciones alcalinas y agua, se obtenga un material cementante con buenas propiedades mecánicas, alta durabilidad y más amigable con el medio ambiente, respecto a los cementos convencionales.

### 3. EXPERIMENTACIÓN

En este apartado se concentraron los detalles de la experimentación realizada durante este trabajo de investigación. Se describió el procedimiento que se llevó a cabo en cuatro etapas. Primero, la preparación y caracterización de la materia prima, después se realizó el diseño y la síntesis de pastas preliminares para buscar la relación agua/material cementante más adecuada y la cantidad de activador alcalino que mejor se adaptara a la mezcla, con la finalidad de llegar a resultados de resistencias mecánicas adecuados, de acuerdo con la literatura revisada. Definidas las mejores formulaciones en función de resistencia, se llevó a cabo el diseño y síntesis definitivo, para posteriormente realizar la caracterización a los días señalados. Finalmente, se presenta la descripción de cada una de las técnicas de caracterización utilizadas para analizar el efecto de los diferentes materiales utilizados en las propiedades, microestructura y formación de productos de hidratación.

#### 3.1 Metodología Experimental

De manera general, se presenta un diagrama que resume la metodología experimental que fue utilizada para el desarrollo de este trabajo de investigación, ver figura 17.

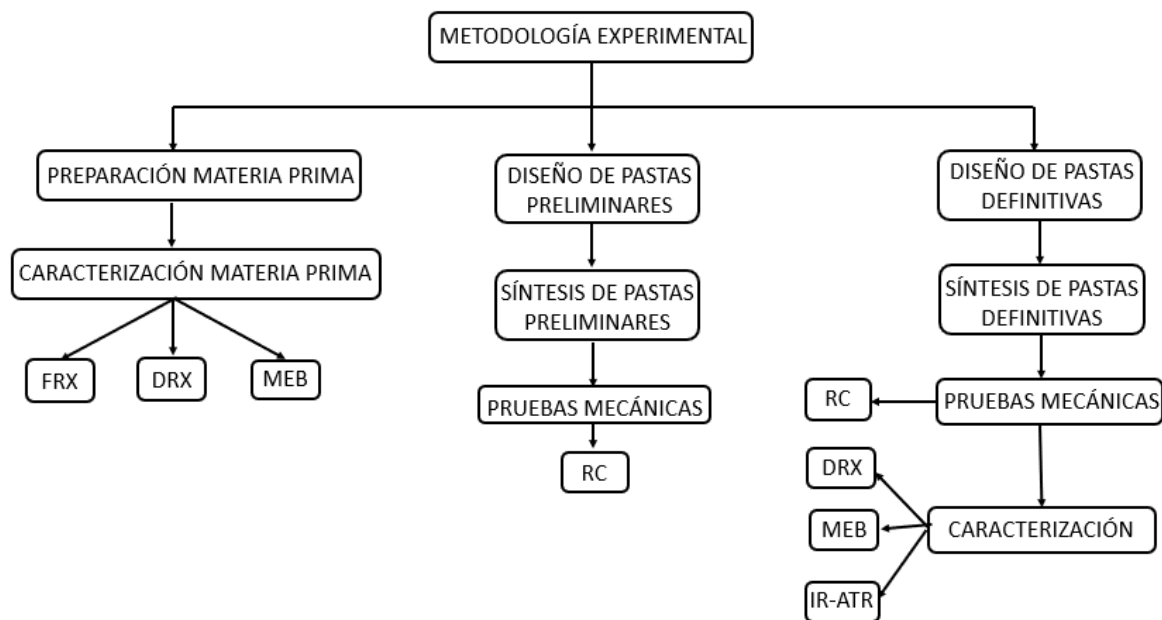


Figura 17. Diagrama general de la metodología experimental utilizada.

### 3.1.1 Etapa 1: Preparación y caracterización de la materia prima

La materia prima utilizada para la fabricación de las muestras fue:

- Cemento Sulfoaluminoso de Calcio: proveniente de Cemento Fraguamax de Cementos Chihuahua.
- Cemento Pórtland Ordinario: donado por el laboratorio de la Facultad de Civil de la Universidad Autónoma de Nuevo León, proveniente de CEMEX Monterrey
- Ceniza volante tipo 1: proveniente de la carboeléctrica de Nava, Coahuila.
- Ceniza volante tipo 2: proporcionada por CEMEX Monterrey.
- Escoria de alto horno: proporcionada por Altos Hornos de México (AHMSA), Monclova, Coahuila.
- Agua bidestilada: Para la preparación de las muestras se utilizó agua bidestilada con la finalidad de evitar la interferencia de otros iones en la solución de poros de la pasta.
- Hidróxido de sodio: reactivo con una purificación al 98.89% en forma de escamas.
- Silicato de sodio: reactivo químico de grado industrial (ver tabla 3 de especificaciones)
- Sulfato de sodio: en forma de polvo purificado al 99.5%.

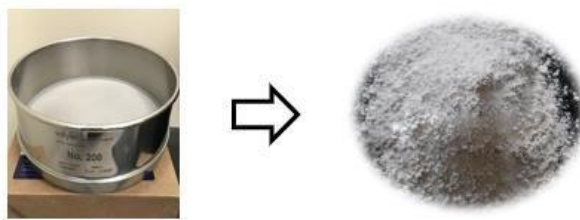
*Tabla 3. Especificaciones del silicato de sodio*

Propiedades	Límites
<b>Relación % <math>\text{SiO}_2</math> / <math>\text{Na}_2\text{O}</math></b>	2.35
<b>%<math>\text{Na}_2\text{O}</math></b>	13.78
<b>%<math>\text{SiO}_2</math></b>	31.34
<b>Densidad °Be</b>	50
<b>Sólidos totales</b>	44.73



### 3.1.1.1 Cemento Sulfoaluminoso

Se tamizó con una malla Tyler 200, para estandarizar el tamaño de partícula y que estuvieran por debajo de  $75\mu\text{m}$ , ver figura 18. Se caracterizó por fluorescencia de rayos X (FRX), técnica de caracterización que ayuda a conocer la composición química de los óxidos presentes, después se sometió a difracción de rayos X (DRX) para conocer las fases cristalinas presentes en el material. La morfología se observó mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) por medio de electrones secundarios.



*Figura 18. Tamizado con malla No.200 del cemento sulfoaluminoso de calcio*

### 3.1.1.2 Cemento Pórtland Ordinario

Se realizó un secado en horno a  $40^{\circ}\text{C}$  para eliminar partículas hidratadas, posteriormente el tamizado con tamiz 200 para controlar el tamaño de partículas (ver figura 19) y mediante las técnicas de caracterización de FRX, DRX y MEB se dio a conocer composición química de los óxidos presentes, fases cristalinas y morfología del material respectivamente.



*Figura 19. Secado a  $40^{\circ}\text{C}$  y tamizado por la malla No.200 del cemento Pórtland ordinario.*

### 3.1.1.3 Ceniza volante tipo 1 y 2

En el caso de la tipo 1 se realizó un secado en el horno a  $200^{\circ}\text{C}$  para eliminar la humedad presente en el material, lo cual no se tuvo que hacer para la tipo 2,

posteriormente se llevó a cabo un tamizado a ambas con la malla No. 200, para ajustar la distribución granulométrica adecuadamente, para su uso en la síntesis de pastas y además para eliminar todas las impurezas que trae consigo la obtención de este material, ver figura 20. Del polvo obtenido, al igual que a los cementos, se les analizó su composición química por FRX, por DRX para identificar las fases cristalinas y amorfa, y para observar su morfología mediante MEB, por medio de electrones secundarios.



*Figura 20. Secado a 200°C y tamizado por la malla No.200 de la ceniza volante.*

#### **3.1.1.4 Escoria de alto horno**

Para preparar la escoria se realizó inicialmente un secado a 120°C, para eliminar la humedad del material. Posteriormente, se llevó a un molino de bolas para obtener un tamaño de partícula adecuado que pudiera pasar en su totalidad por la malla No. 200 (menor a 75  $\mu\text{m}$ ), ver figura 21. Una vez obtenido el tamaño adecuado de la escoria se caracterizó mediante FRX para conocer su composición química, las fases presentes en el material y el contenido de fases amorfas y cristalinas por DRX, y para observar la morfología se utilizó MEB.



*Figura 21. Secado a 100°C, molienda en molino de bolas y tamizado por la malla No.200 de la escoria de alto horno.*

### 3.1.2 Etapa 2: Diseño y síntesis de pastas preliminares

Antes de proceder a la síntesis de los sistemas definitivos, se hicieron una serie de pruebas preliminares (ver tabla 4), en las cuales se realizaron mezclas de estos precursores, donde se activaron alcalinamente de acuerdo con los diferentes porcentajes de sodio equivalente que fueron estudiados en la literatura. De esta forma se fueron variando los porcentajes de los precursores a utilizar (ceniza volante y escoria de alto horno), manteniendo siempre fijos los porcentajes de cemento Pórtland y cemento sulfoaluminoso y a la vez variando % de activadores y el tipo de activador. Otro aspecto que se tuvo en cuenta fue la variación de temperatura (valores de 25, 65 y 85 °C) en el proceso de curado para observar si existían mejoras en las resistencias mecánicas debido a la aceleración de las reacciones. Se analizaron posteriormente sus características para determinar las mejores mezclas y proporciones de activador con agua bidestilada, observando su trabajabilidad, fluidez, resistencia a la compresión y porosidad de las muestras.

Tabla 4. Mezclas preliminares.

<b>Preliminar</b>	<b>CPO-40 (%)</b>	<b>CSA (%)</b>	<b>CV (%)</b>	<b>EAH (%)</b>	<b>Formulación x sodio equivalente</b>		<b>a/s %</b>	<b>Curado a 65 y 85 °C x 24h</b>
					<b>% Na<sub>2</sub>O en Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>	<b>% Na<sub>2</sub>O en NaOH y Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub></b>		
<b>P1</b>	100	-	-	-	3, 4 y 5	4, 6 y 8	40, 46 y 50	-
<b>P2</b>	-	100	-	-				-
<b>P3</b>	30	-	70	-				-
<b>P4</b>	-	30	70					-
<b>P5</b>	30	-		70				-
<b>P6</b>	-	30		70				-
<b>P7</b>	15	15	70					-
<b>P8</b>	15	15		70				-

<b>P9</b>	15	15	35	35				si
<b>P10</b>	10	10	40	40				si

### 3.1.3 Etapa 3: Diseño y síntesis de pastas definitivas

Con la información de los resultados preliminares se logró realizar la síntesis de pastas definitivas (ver tabla 5), empleando la metodología descrita a continuación:

- Después de pesar las cantidades de NaOH, Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> y agua bidestilada como solución alcalina tipo 1, se mezclaron en un vaso de precipitado, la mezcla activadora elevó su temperatura, por lo cual se dejó enfriar hasta temperatura ambiente. La otra solución alcalina fue Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y agua bidestilada, mezclándose en un vaso precipitado hasta la disolución del activador sólido en el agua.
- Se pesaron los polvos precursores y se añadieron a las diferentes soluciones alcalinas por separado, mediante lo planteado en la norma ASTM C305-06 [69]. La mezcla se llevó a cabo en un agitador mecánico, donde el tiempo de mezcla de los cementos híbridos fue de 2.5-3 minutos, de acuerdo con la trabajabilidad y tiempo de fraguado que las mezclas presentaron. Este tiempo estuvo distribuido tal como se muestra a continuación: 30 segundos para la absorción del agua al añadir los polvos al agua de mezclado; 30 segundos para la mezcladora en marcha lenta y 30 segundos en marcha media; 15 segundos para limpiar el material de las paredes y el tiempo final que completa el mezclado en marcha rápida.
- Las mezclas se vaciaron en dos capas, en moldes de nylacero, de 2.5 cm, previamente engrasados con desmoldante, para evitar que se fuera a adherir el material al desmoldar y de esta forma dañar las muestras, según las normas ASTM C31/C31M-09 [70].
- Cada mezcla se compactó por capa, de forma manual, 32 veces cada

capa, con un compactador de forma tipo prisma y material de neopreno, para lograr una mejor distribución y retirar la mayor cantidad posible de burbujas de aire que la mezcla pudiera presentar.

- e) Luego de lograr que todos los cubos estuviesen totalmente rellenos, se cubrieron los moldes con una película plástica para evitar la pérdida de agua por evaporación, y se dejaron reposar por 24 horas mediante dos metodologías: la primera a temperatura ambiente, la cual fue aplicada a la mayoría de los sistemas creados y la segunda fue destinada para dos sistemas, cuando estuvo colocada la mezcla en los moldes se protegieron con más película plástica y envueltas en una toalla húmeda para ser llevados al horno aplicándole 65 °C de temperatura.
- f) Después de las 24 horas se desmoldaron según la ASTM C31/C31M-09 [70], para al momento ser sumergidos en agua bidestilada junto con material molido de la misma mezcla, para impedir que se lixiviaran las muestras en el proceso de curado, no fue añadido el hidróxido de calcio al agua de curado para no dañar los resultados del cemento sulfoaluminoso que se encontraba presente.
- g) Posteriormente se realizaron las pruebas de resistencia a la compresión en cada una de las fechas señaladas (3, 7, 14, 28 y 90 días de curado en agua) según ASTM C109/C109M-08 [71].
- h) Por último, una vez ensayadas las muestras se introdujeron en alcohol isopropílico para detener el proceso de hidratación durante 72 horas, después fueron introducidas al horno con 40 °C por 72 horas para secarlas, al sacarlas del horno se metieron en bolsas de plástico dejándolas listas para las técnicas de caracterización.

#### **3.1.4 Etapa 4: Caracterización de resultados**

##### **3.1.4.1 Resistencia a la compresión**

Al cumplir con los tiempos de curado se procedió a sacar las muestras del agua, dejándolas secar por 5 min para realizar la medición de las caras de los cubos, se tomaron varias medidas de cada cara usando un vernier digital, luego se

calculó el promedio para obtener el área real. Para realizar este ensayo se utilizó una máquina de compresión ELE Internacional, modelo 1913B0001 (figura 22). La capacidad máxima de ensayo de la máquina fue de 250 kN, la velocidad de aplicación de la carga utilizada fue de 0.5 KN/s, y el límite de la falla del 20%. Para cada tipo de mezcla se tomaron 4 ejemplares por cada una de las fechas a estudiar, de los cuales se calculó el promedio de sus resistencias obtenidas para obtener la resistencia a la compresión final. Todo el proceso se realizó siguiendo el procedimiento establecido en la norma ASTM C109/C109M-08 [71].

Tabla 5. Sistemas de mezclas definitivas

Sistemas	CPO-40 %	CSA %	CV %	EAH %	Formulación x sodio equivalente		a/s %	Cura do a 65°C x 24h
					% Na <sub>2</sub> O en Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	% Na <sub>2</sub> O en NaOH y Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>		
SISTEMAS DE REFERENCIA								
CPO	100	-	-	-	-	-	43	-
CSA	-	100	-	-	-	-	43	-
CPO-CSA	50	50	-	-	-	-	43	-
SISTEMAS HÍBRIDOS CON 70% MCSs								
CESP 4% Sulf	15	15	35	35	4	-	43	-
CESP 4% Sulf-65°C	15	15	35	35	4	-	43	si
CESP 2%H 4%SS	15	15	35	35	-	2HS y 4SS	43	-
CESP 2%H 4%SS-65°C	15	15	35	35	-	2HS y 4SS	43	si
ESP 4% Sulf	15	15	-	70	4	-	43	-
ESP 2%H 4% SS	15	15	-	70	-	2HS y 4SS	43	-
CSP 4% Sulf	15	15	70	-	4	-	43	-
50-C20-ESP 4% Sulf	15	15	50	20	4	-	43	-
20-C50-ESP 2%H 4%SS	15	15	20	50	-	2HS y 4SS	43	-
C <sub>2</sub> ESP 4% Sulf	15	15	35	35	4	-	43	-

<b>C<sub>2</sub>ESP 2%H 4%SS</b>	15	15	35	35	-	2HS y 4SS	43	-
----------------------------------	----	----	----	----	---	-----------	----	---



*Figura 22. Máquina de compresión marca ELE International*

#### **3.1.4.2 Difracción de rayos X (DRX)**

La caracterización mineralógica de las materias primas y los sistemas de pastas se desarrolló a partir de análisis cualitativos de las muestras en polvo por la técnica de DRX con la finalidad de conocer las fases cristalinas presentes tanto en las materias primas como en las diferentes mezclas sintetizadas. Para el caso de las materias primas se utilizó un difractómetro con tubo de cobre, con radiación monocromática y detector Cu  $\alpha$  ( $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$ ) y la corrida estuvo establecida de 5-90 grados durante 10 minutos. Para el caso de las mezclas sintetizadas se analizaron después de ser ensayadas a compresión al cumplir 28 días de curado, las cuales fueron previamente molidas y se adicionaron en polvo directamente en el porta muestras del difractómetro para correr el análisis. Este fue corrido en un difractómetro marca PANalytical con tubo de cobalto (ver figura 23), con radiación monocromática y detector Co  $\alpha$  ( $\lambda=1.7890 \text{ \AA}$ ), establecida de 5-90 grados durante 8 minutos, con una tensión de 40kV y una corriente de 40mA, los resultados fueron procesados y llevados a los ángulos ( $2\theta$ ) de cobre para graficarlos y comparar con lo reportado en la literatura.



*Figura 23. Difractómetro PANalytical modelo Empyrean*

#### **3.1.4.3 Microscopía electrónica de barrido (MEB)**

Al utilizar esta técnica la información obtenida está enfocada al desarrollo microestructural del material, desde el punto de vista de la morfología, ya que se basa en la interacción de un haz de electrones de alta energía con la muestra a analizar mediante determinados procesos físicos.

Para el análisis por microscopía electrónica de barrido se utilizaron dos microscopios, el primero marca HITACHI, modelo SU8020, ver figura 24 a) y el segundo marca JEOL, modelo JSM-6510LV, figura 24 b) por medio de los cuales se pudieron obtener las micrografías de las muestras, utilizando electrones secundarios o retrodispersados y análisis de espectroscopía por dispersión de energía (EDS) según la muestra. En el caso del primero (Hitachi, modelo SU8020) se empleó para obtener imágenes con electrones secundarios tanto de la materia prima como de las fracturas de las muestras sintetizadas, con un voltaje de aceleración de 1, 2 o 5 kV (según la calidad de la imagen) y a determinadas magnificaciones (x500, x1000 y x1500). Con el segundo MEB (JEOL, modelo JSM-6510LV) se obtuvieron imágenes con electrones retrodispersados a 20 kV de voltaje de aceleración, aplicando análisis de



espectroscopía por dispersión de energía (EDS) para los sistemas híbridos ensayados a los 28 días de curado.

Con esta técnica de EDS se logra obtener el análisis composicional del material y el método consiste en la caracterización de los fotones de rayos x, según las energías que incidan mediante el empleo de un detector semiconductor.

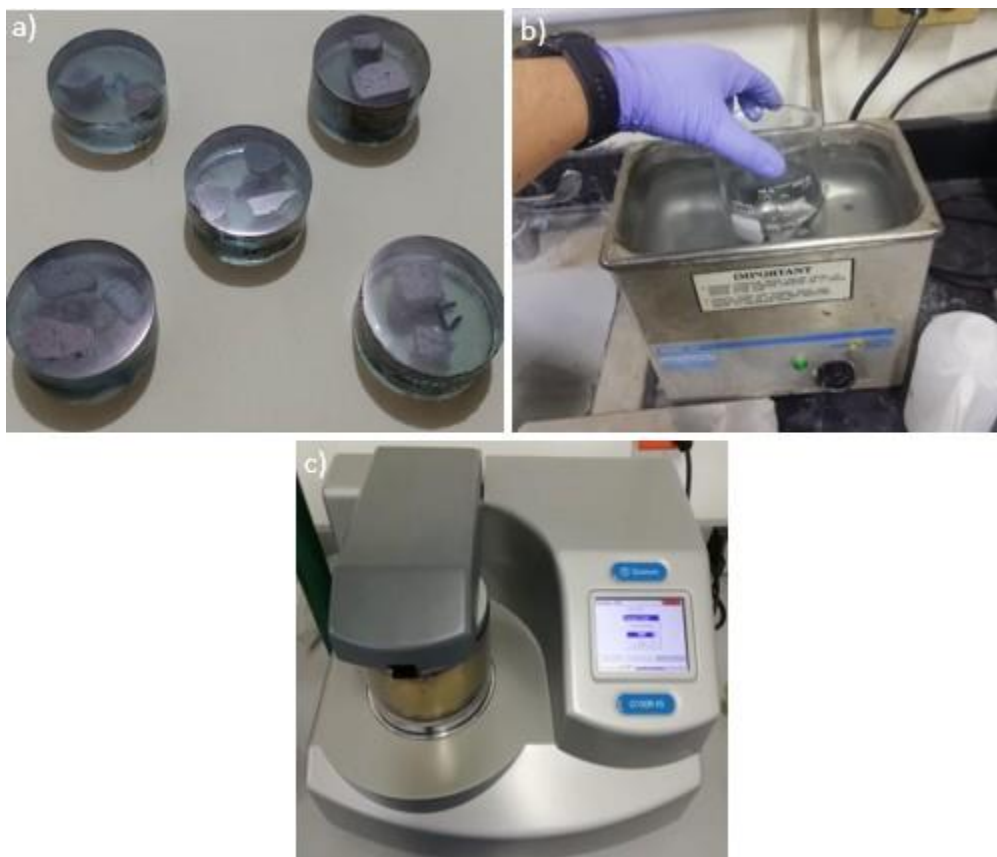


*Figura 24. Microscopio electrónico de barrido a) Hitachi, modelo SU8020. b) JEOL, modelo JSM-6510LV*

Para la realización del análisis de los sistemas híbridos ensayados a los 28 días de curado se utilizó una metodología de preparación de muestras, la cual se describe a continuación:

- a) Primeramente, se tomaron residuos de los ensayos a compresión de cada sistema desarrollado, se ubicaron partes del centro de la probeta para tener un estudio más acertado de lo que ocurre en la hidratación y se montaron en resina epóxica y endurecedor EpoFix.
- b) A las 24 horas fueron desmoldadas y se sometieron a un proceso de pulido con alcohol isopropílico y lijas de 80, 180, 240, 320, 400, 600, 800, 1200, 2400 y por último paño con pasta de diamante de 0.5 micras hasta quedar pulido espejo la resina, dando muestras de que las probetas se encontraban en el mismo estado, ver figura 25 inciso a).
- c) Después fueron introducidas en un recipiente con alcohol al equipo de ultrasonido Aquasonic modelo 75T durante 1 minuto, ver figura 25 inciso b) para eliminar toda impureza que hayan adquirido en el proceso anterior.

- d) Por último, las muestras se recubrieron con dos capas de oro mediante el equipo Quorum modelo Q150R ES, ver figura 25 inciso c) con el objetivo de aumentar la conductividad al estar en el SEM.



*Figura 25. a) Muestras montadas en resina y pulidas. b) Muestras dentro del ultrasonido Aquasonic modelo 75T. c) Recubridora de oro Quorum modelo Q150R ES*

#### **3.1.4.4 Espectroscopía Infrarroja por Reflectancia Total Atenuada (ATR)**

Para el análisis de esta técnica se utilizó un equipo marca NICOLET iS50 FT-IR (ver figura 26). Los espectros de IR se analizaron para los sistemas híbridos creados y ensayados a la edad de 28 días.

Primeramente, se realizó una molienda fina del material en un mortero de ágata, para luego ser introducido este polvo en un bloque trapezoidal de un material transparente al infrarrojo (se utilizó diamante) sobre el cual se hizo incidir un haz de fotones en un extremo con un ángulo menor al ángulo crítico

de modo que sufre reflexión interna hasta emerger por el otro extremo. A pesar de la reflexión interna parte de la radiación penetra algo más allá de la superficie del prisma. Como se encuentra el material inmovilizado sobre la superficie, este absorberá parte de la radiación y la reflexión interna quedará atenuada. La extensión de la penetración de la radiación en la muestra depende de la frecuencia de la radiación, la relación entre los índices de refracción de la muestra y el material del accesorio y del ángulo de incidencia [72].



*Figura 26. Equipo de infrarrojo marca NICOLET iS50 FT-IR*

## 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

---

### 4.1 Caracterización de la materia prima

#### 4.1.1 Ceniza volante tipo 1 y 2

En el caso de la ceniza volante tipo 1 (CV-1) al realizarse el estudio de composición química mediante la técnica de FRX (ver tabla 6), pudo comprobarse que es del tipo F, ya que la suma de sus óxidos principales sobrepasa el 70% ( $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 = 90.81\% > 70\%$ ), establecido en la norma ASTM C618-14 [38]. Esto indica que tiene una alta presencia de sílice y alúmina, por tal motivo es considerado un material silicoaluminoso, a la vez lo ratifica una menor presencia de óxido de calcio, con valor 0.72% que es menor al 3% establecido [38].

*Tabla 6. Composición química de la ceniza volante tipo 1 mediante FRX*

Composición	Concentración unitaria (%)
$\text{SiO}_2$	56.36
$\text{Al}_2\text{O}_3$	32.90
$\text{Na}_2\text{O}$	3.51
$\text{MgO}$	1.75
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	1.55
$\text{CaO}$	0.72
$\text{K}_2\text{O}$	0.54
$\text{TiO}_2$	0.37
$\text{SO}_3$	0.31
$\text{V}_2\text{O}_5$	0.01

En el caso de la ceniza volante tipo 2 (CV-2) la composición química se muestra en la tabla 7. Al observar los óxidos principales también se puede apreciar que es de tipo F debido a que la suma sobrepasa el valor de 70% ( $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 = 90.36\% > 70\%$ ), establecido en la norma ASTM C618-14 [38]. El objetivo de usar esta ceniza tipo 2 en la investigación se debe a la diferencia en los porcentajes tanto de óxido de silicio como de óxido de aluminio con respecto a los de la ceniza tipo 1. Con esta variación se llevó a cabo una

comparativa entre ambos tipos de cenizas, para observar cómo afecta en las resistencias mecánicas su utilización por separado.

*Tabla 7. Composición química de la ceniza volante tipo 2 mediante FRX*

<b>Composición</b>	<b>Concentración unitaria (%)</b>
<b>SiO<sub>2</sub></b>	76.47
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	11.51
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	0.15
<b>MgO</b>	0.37
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	2.38
<b>CaO</b>	5.85
<b>K<sub>2</sub>O</b>	0.87
<b>TiO<sub>2</sub></b>	0.56
<b>SO<sub>3</sub></b>	1.44
<b>SrO</b>	0.024
<b>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	0.013
<b>MnO</b>	0.012
<b>ZnO</b>	0.0056

La composición mineralógica de estas cenizas se obtuvo mediante el análisis de DRX y se muestra en la figura 27 inciso a y b. El patrón de difracción de la figura 27 a) le corresponde a la CV-1 donde se puede observar como principales fases cristalinas cuarzo (SiO<sub>2</sub>, CR 01-083-0539), mulita (3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub>, CR 00-002-0415) y calcita (CaCO<sub>3</sub> CR 01-088-180)7 en las reflexiones. Como aspecto importante sobresale el halo amorfo en el intervalo aproximado de 17 a 32° del 2Θ, que resalta la característica amorfa del material e indica la capacidad de reaccionar rápidamente en el proceso de activación alcalina. Para la CV-2, figura 27 b), en su patrón de difracción se observa que presenta las mismas fases observada en la CV-1 pero con ciertas reflexiones de más atribuidas a las mismas fases, pudiendo decir que es aún más cristalina. Referente al halo amorfo de esta ceniza, está menos definido que el presentado por la tipo 1, con valores visibles de 20 a 30° del 2Θ, pero en mucho menor grado, lo que puede inducir menor reactividad a la hora de reaccionar con el activador alcalino.

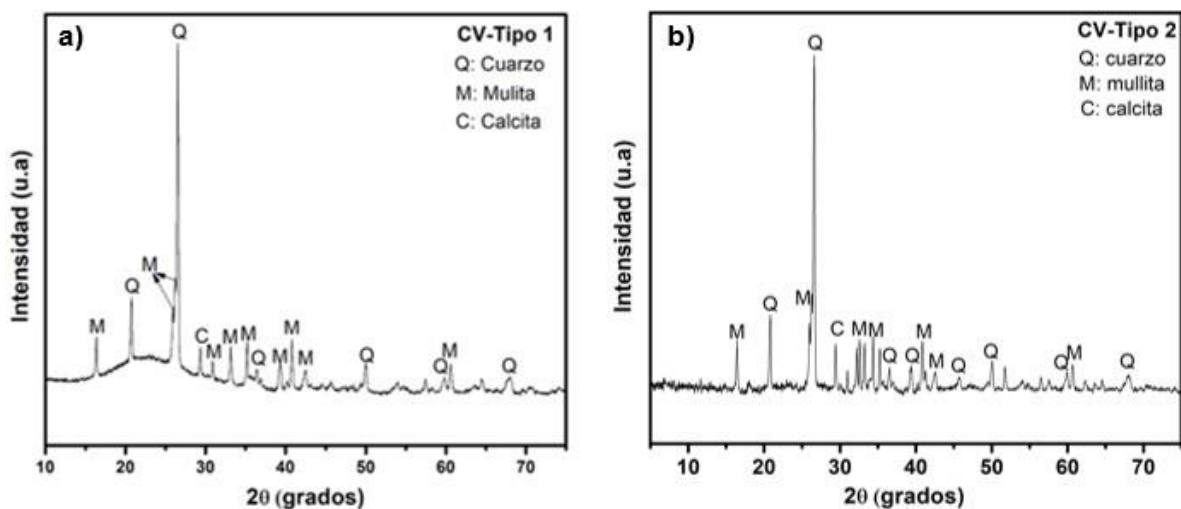


Figura 27. Patrones de difracción: a) CV-1, b) CV-2

A través de la técnica de caracterización de microscopía electrónica de barrido se observó la morfología de las partículas para las dos CV (ver figura 28), donde se pudo apreciar que las partículas son esféricas en ambos casos, viéndose partículas de otra morfología en CV-1 que es asociado a contaminación en el proceso de obtención o impurezas de carbón y para la CV-2 refleja la esfera característica que trae partículas que también son esféricas en su interior, comúnmente reportado en este material [19] [73].

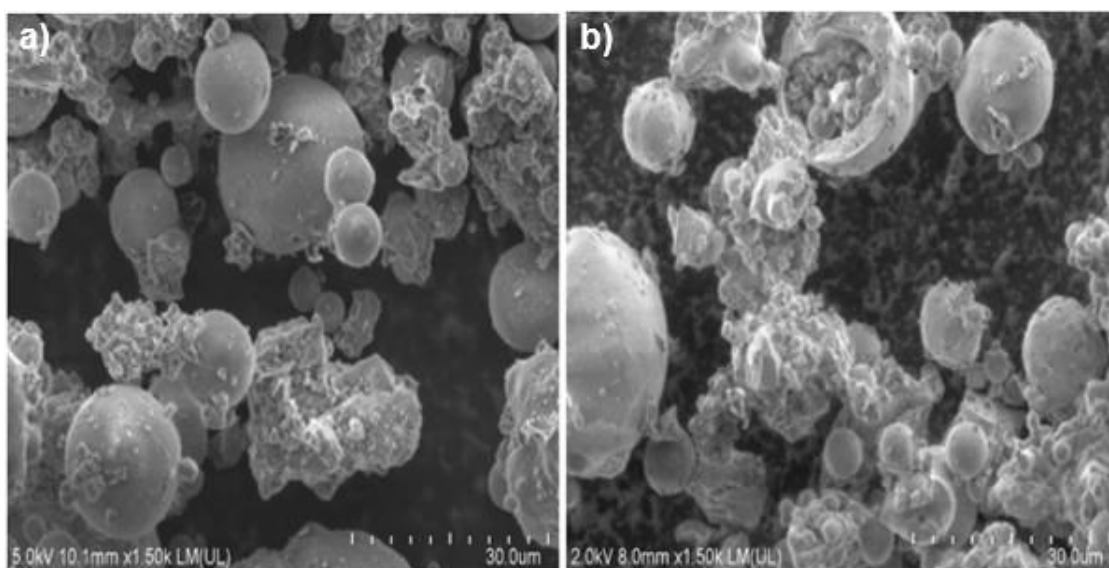


Figura 28. Morfología de las partículas: a) CV-1, b) CV-2

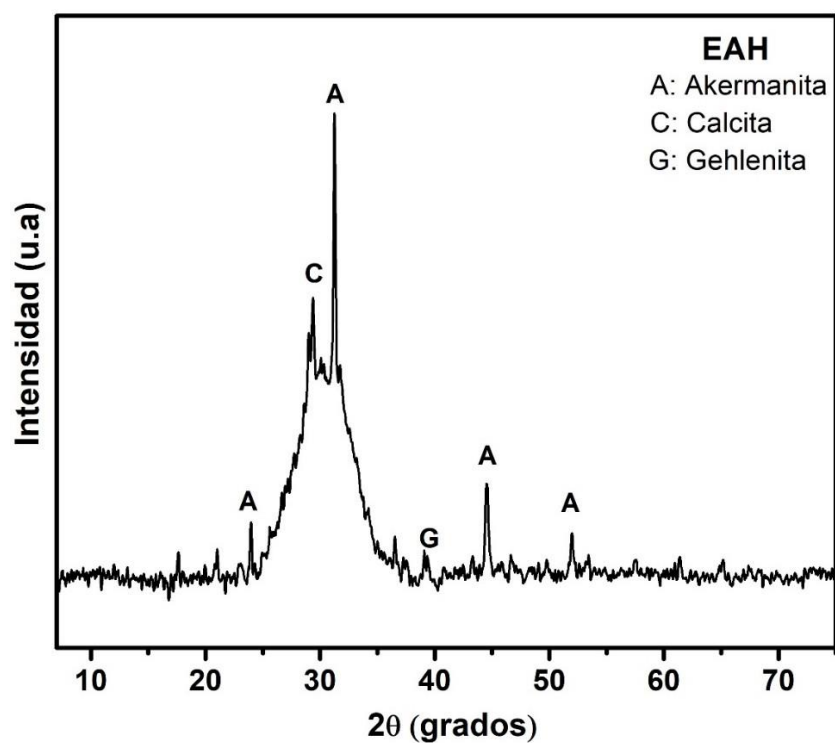
#### 4.1.2 Escoria de alto horno

La composición química que presentó este material se observa en la tabla 8, donde a través de la técnica de FRX se obtuvo el análisis elemental o composición cuantitativa elemental para después llevarlo a los óxidos correspondientes. Se identificaron en mayores proporciones óxido de silicio, óxido de calcio y óxido de aluminio, en ese orden, teniendo en cuenta que la cantidad de óxido de calcio es mucho mayor que en las CV, lo cual lo convierte en un material que además de ser puzolánico es cementante. La relación  $\text{CaO/SiO}_2$  fue de  $0.95 < 1$ , por lo que se considera ácida [74] y justifica que el patrón de difracción se observe en gran parte amorfo.

*Tabla 8. Composición química de la escoria de alto horno, mediante FRX*

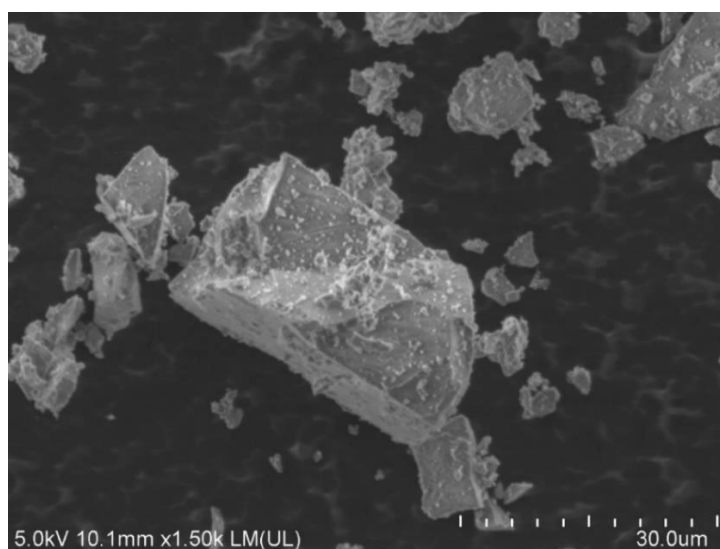
Composición	Concentración unitaria (%)
<b>SiO<sub>2</sub></b>	39.36
<b>CaO</b>	37.47
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	9.11
<b>MgO</b>	5.02
<b>SO<sub>3</sub></b>	2.91
<b>TiO<sub>2</sub></b>	2.63
<b>MnO</b>	0.99
<b>K<sub>2</sub>O</b>	0.91
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0.81
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	0.52

En la figura 29 se observan las reflexiones que definen como principales fases a la akermanita ( $\text{Ca}_2\text{Mg}(\text{Si}_2\text{O}_7)$ ) CR 01-079-2424, calcita ( $\text{CaCO}_3$ ) CR 01-081-2027 y gehlenita ( $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{SiAl})\text{O}_7$ ) CR 01-079-1726. Se identifica un halo amorfo aproximadamente de  $25$  a  $37^\circ$  del  $2\theta$  que indica que es mayoritariamente amorfa, además de cómo se observa la continuidad del patrón de difracción, por lo que su uso beneficia la rapidez de las reacciones en los sistemas híbridos creados.



*Figura 29. Patrón de difracción de la EAH*

La morfología fue observada por MEB (figura 30) donde se aprecian partículas de morfología irregular y angular que demuestran el proceso de obtención por molienda de este material, que es lo típico y comúnmente reportado en la literatura [73].



*Figura 30. Morfología de la EAH*



#### 4.1.3 Cemento Pórtland Ordinario (CPO-40)

La composición química que presenta este cemento se puede observar en la tabla 9, la cual muestra como óxidos principales: CaO, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> los cuales son obtenidos con materias primas empleadas en el proceso de fabricación del clinker. El alto porcentaje de CaO es debido a que la materia prima fundamental es la piedra caliza, con la cual se logran las fases fundamentales de este material.

*Tabla 9. Composición química del cemento Pórtland ordinario, mediante FRX*

Composición	Concentración unitaria (%)
CaO	63.17
SiO <sub>2</sub>	17.68
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.94
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.34
SO <sub>3</sub>	3.21
MgO	1.13
K <sub>2</sub> O	0.84
Na <sub>2</sub> O	0.25
TiO <sub>2</sub>	0.22
MnO	0.12
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.11

Las reflexiones obtenidas a través de difracción de rayos x (figura 31) muestran las fases mineralógicas de este cemento, viéndose como fases principales alita (C<sub>3</sub>S), belita (C<sub>2</sub>S), aluminato (C<sub>3</sub>A) y ferrita (C<sub>4</sub>AF), de las cuales las dos primeras son mayoritariamente ricas en calcio y sílice y en el caso de las dos restantes por aluminio y hierro. Además, se pudo encontrar la presencia de yeso (dihidrato de CaSO<sub>4</sub>) que demuestra el contenido de este material dentro del cemento para funcionar como regulador del fraguado.

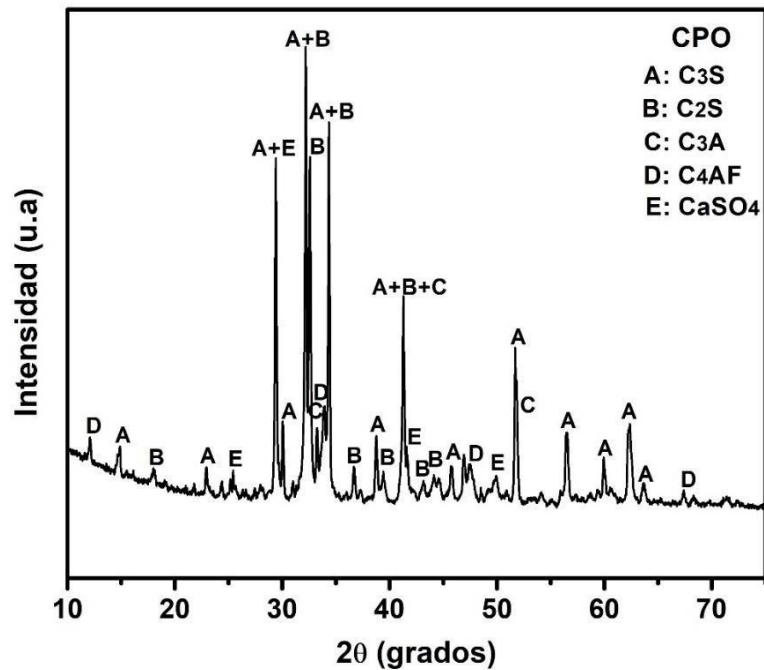


Figura 31. Patrón de difracción del CPO-40

En la morfología de las partículas, observadas a través de MEB (figura 32) se aprecia que la morfología sigue siendo irregular y angular, también visto y reportado en la EAH [34][73], debido al proceso de molienda, en este caso la adquiere después de someter a los gránulos de clínker a una molienda continua cuando se enfrían al salir del horno, para después ser mezclado con el yeso.

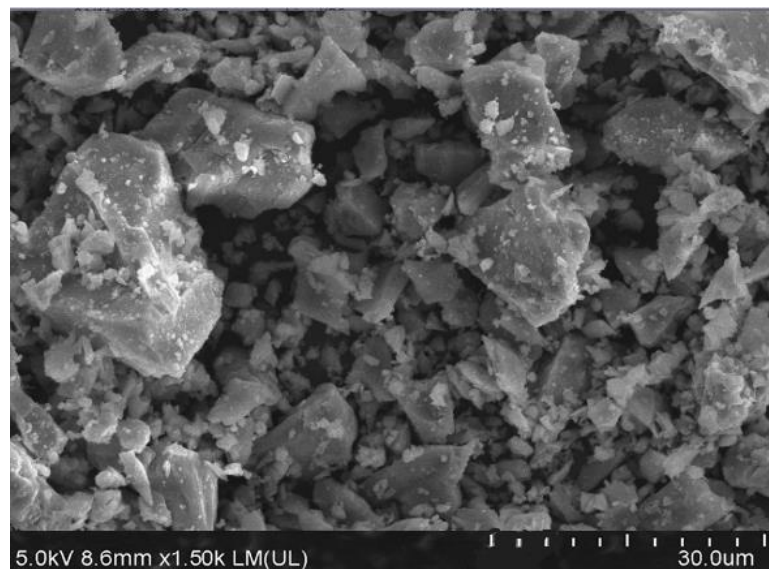


Figura 32. Morfología del CPO-40

### 4.1.3 Cemento Sulfoaluminoso

En la tabla 10 se muestra la composición cuantitativa elemental convertida a porcentajes de los óxidos principales del cemento CSA. Al analizar la presencia de estos óxidos se puede contemplar que el contenido de CaO disminuyó respecto al CPO-40 debido al menor contenido de piedra caliza como materia prima, y además se logra contemplar que tanto el contenido de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  como de  $\text{SO}_3$  aumentaron por la presencia de la bauxita en el proceso de fabricación y por la mayor cantidad de yeso que se le introduce, respecto a un cemento Pórtland [23]. Estos tres óxidos, incluyendo la sílice son fundamentales para la formación las fases de este cemento y a la vez para la posterior formación de los productos de hidratación.

*Tabla 10. Composición química del cemento sulfoaluminoso de calcio, mediante FRX*

Composición	Concentración unitaria (%)
CaO	55.1
$\text{Al}_2\text{O}_3$	15.05
$\text{SO}_3$	13.88
$\text{SiO}_2$	12.51
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0.95
MgO	0.88
$\text{K}_2\text{O}$	0.71
$\text{TiO}_2$	0.98
SrO	0.12
CuO	0.04
$\text{Cr}_2\text{O}_3$	0.03
ZnO	0.02
$\text{ZrO}_2$	0.02
$\text{V}_2\text{O}_5$	0.02

La composición mineralógica se presenta en la figura 33, donde se muestran las fases identificadas por el difractómetro para este cemento. En la reflexión de mayor intensidad se aprecia la ye'elimita ( $\text{Ca}_4\text{Al}_6(\text{SO}_4)\text{O}_{12}$ ), que es la fase fundamental de estos cementos, también se encontró la grossita ( $\text{CaAl}_4\text{O}_7$ ), larnita o belita ( $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ ) y anhidrita ( $\text{CaSO}_4$ ), con las cuales en el proceso de hidratación con agua, se pueden formar como productos de hidratación, la fase etringita ( $\text{C}_6\text{A}\hat{\text{S}}3\text{H}_32$ ) y el gel amorfo hidróxido de aluminio ( $\text{AH}_3$ ).

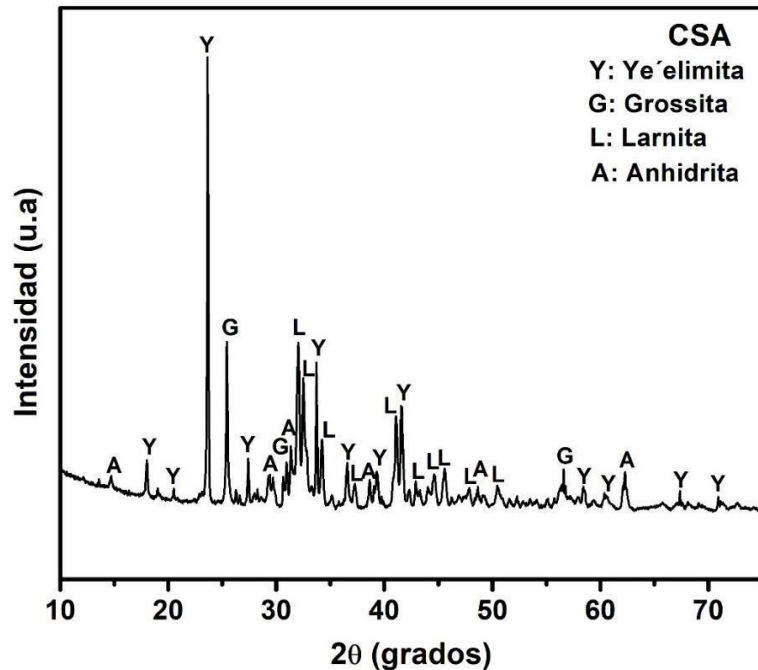


Figura 33. Patrón de difracción del CSA

La morfología es de partículas irregulares, como se muestra en la figura 34, donde se puede decir que es muy similar a la EAH y el CPO porque su proceso de finura sigue realizándose por molienda y tamizado, hasta llegar al tamaño de partículas deseado (menor a la malla No.200 del tamiz), el cual es necesario obtener en todas las materias primas, debido al aporte que da en el proceso de hidratación de los sistemas híbridos creados.

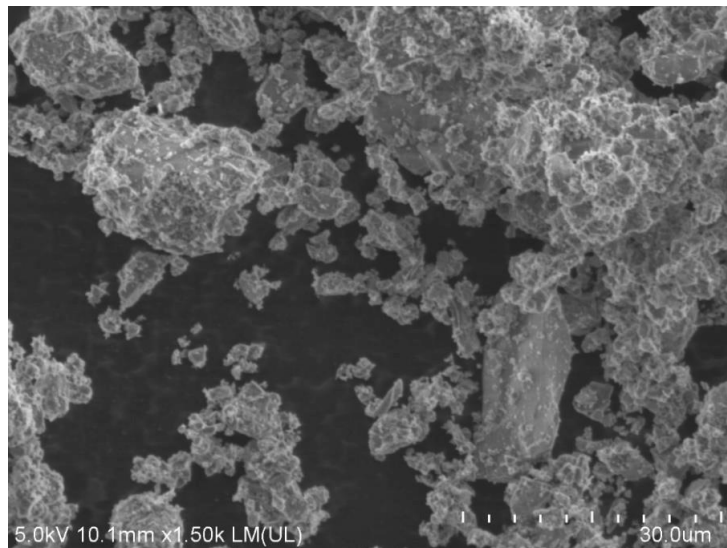


Figura 34. Morfología del cemento CSA

## 4.2 Pruebas mecánicas (resistencia a la compresión)

Los resultados de resistencia a la compresión se presentaron para las edades de 3, 7, 14, 28 y 90 días de curado, con el objetivo de tener el comportamiento en el tiempo de los sistemas híbridos creados que se mostraron en la tabla 5 del capítulo 3. En la tabla 11 y figura 35 se muestran tanto numéricamente como gráficamente los valores obtenidos para cada fecha ensayada en cada uno de los sistemas de pastas creados. Para obtener estos valores se realizaron 4 ensayos a compresión por fecha y por sistema, los cubos de 25x25mm fueron medidos para tomar la lectura real de sus aristas y recalculando las áreas y los promedios de las resistencias obtenidas por la máquina de compresión.

Basándonos en los valores obtenidos, se puede apreciar como los sistemas varían en resistencia mecánica al cambiar ciertas variables como: porcentajes de los precursores utilizados en cada dosificación, el tipo de activador alcalino y al modificar la temperatura de curado en las primeras 24 horas. Cada uno de estos cambios trae consigo una modificación en la química del proceso y en los productos de hidratación obtenidos. Los resultados fueron analizados por separado para poder comprender los diferentes efectos de cada cambio realizado.

*Tabla 11. Resistencia a la compresión de cada sistema de pastas en MPa*

<b>Sistemas</b>	<b>3 días</b>	<b>7 días</b>	<b>14 días</b>	<b>28 días</b>	<b>90 días</b>
<b>CPO 100%</b>	31.4	39.6	37.9	40.0	45.1
<b>CSA 100%</b>	36.0	43.3	44.3	46.5	48.3
<b>50%CPO - 50%CSA</b>	24.8	31.2	33.9	37.3	42.2
<b>CESP 4%Sulf</b>	17.5	22.8	29.8	35.5	39.3
<b>CESP 4%Sulf-65°C</b>	15.4	15.7	16.3	17.3	18.2
<b>CESP 2% H 4%SS</b>	20.1	24.1	27.7	32.9	36.3
<b>CESP 2% H 4%SS-65°C</b>	29.1	28.4	26.5	25.9	28.3
<b>ESP 4%Sulf</b>	19.6	25.9	28.8	32.1	40.8
<b>ESP 2% H 4%SS</b>	21.0	24.2	25.2	31.8	37.5
<b>CSP 4%Sulf</b>	13.8	19.5	20.9	22.5	27.2
<b>50-C20-ESP 4%Sulf</b>	16.2	22.4	24.5	30.1	31
<b>20-C50-ESP 2% H 4%SS</b>	21.5	27.1	30.6	35	37.6
<b>C<sub>2</sub>ESP 4%Sulf</b>	15.1	22	26.7	34.1	39
<b>C<sub>2</sub>ESP 2% H 4%SS</b>	18.6	23.3	24.9	32.2	36.5

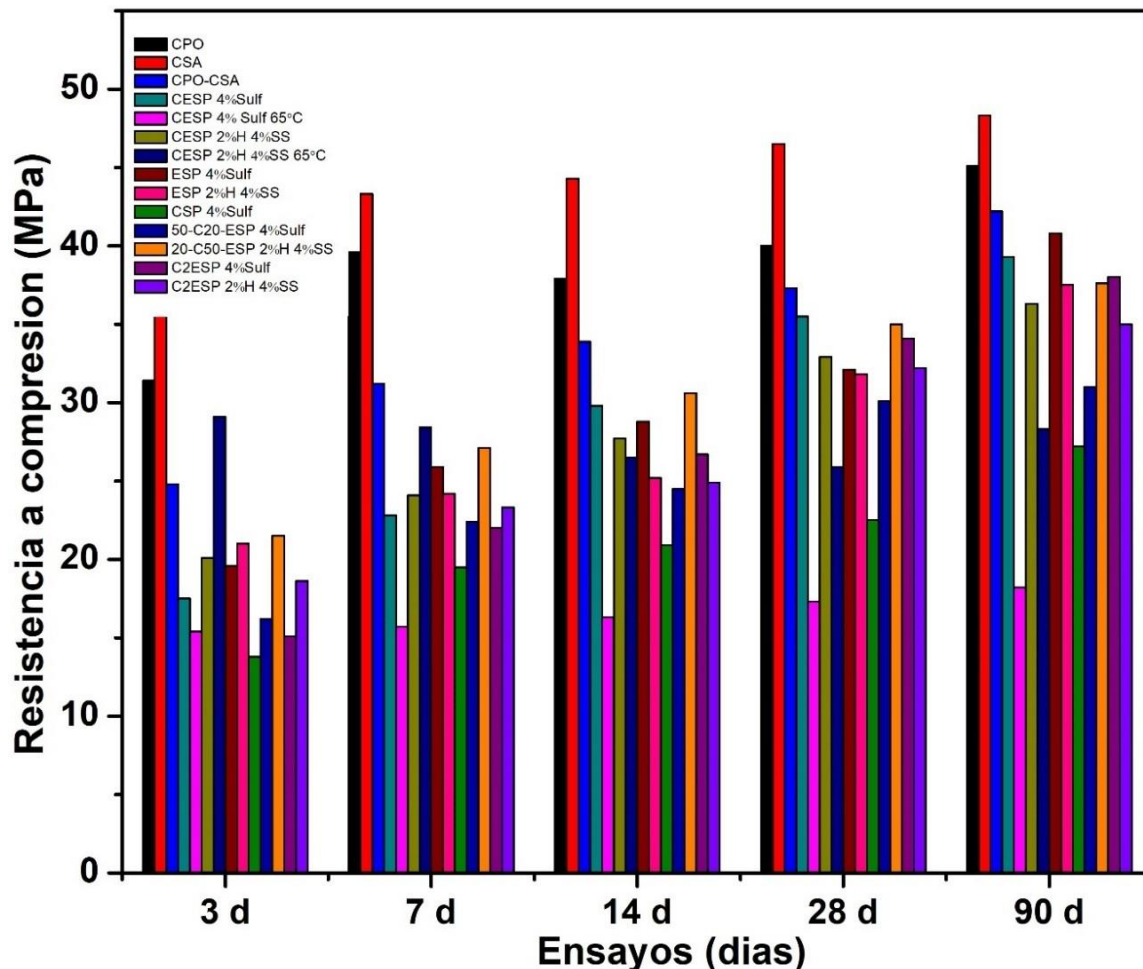


Figura 35. Gráfica de resistencia a la compresión de los sistemas de pastas

Cabe mencionar que ciertos parámetros que no fueron modificados en la realización de los sistemas definitivos con el objetivo de facilitar la comparación y entender mejor el proceso: la relación agua/sólido, el porcentaje de  $\text{Na}_2\text{O}$  en cada activador, el porcentaje de los cementos Pórtland y sulfoaluminoso y el tiempo de curado por sistema.

#### 4.2.1 Análisis de resistencias en sistemas de referencia

En el análisis de los sistemas de referencia se pudo determinar que el CSA es el que mejor comportamiento mecánico presentó en todas las edades, seguido por el CPO y después por la mezcla de ambos. La realización del sistema mezclado al 50% de estos dos cementos se tomó en cuenta como una referencia para contemplar que tanto se afectaba la resistencia al mezclarlos,

debido a las diferencias en la química de ambos y ya que este es el fin correspondiente a la investigación, porque todos los sistemas híbridos contienen a los dos cementos en su composición. La resistencia a la compresión se vio perjudicada en este sistema notándose más en las primeras edades, llegando a disminuir hasta un 25% a los 3 días con respecto al promedio de los resultados de los dos cementos en esa fecha y en el transcurso del tiempo de hidratación hasta los 90 días de curado se mantuvo por debajo, pero terminó siendo este decrecimiento en un 10% de las resistencias mecánicas. Con este resultado se puede decir que, aunque los cementos CPO y CSA trabajen mejor por separado, la mezcla de ambos sigue siendo factible para el empleo de nuevos sistemas creados, porque continúan siendo resistencias mecánicas favorables.

#### **4.2.2 Análisis de resistencias en sistemas con sustituciones y variaciones de precursores**

Analizando lo referente a los sistemas híbridos ternarios y cuaternarios con respecto a las sustituciones y variaciones de los precursores, tanto EAH como CV, se pudo observar que en ninguno de los sistemas creados se llegó a superar la resistencia de los sistemas de referencia. La presencia de la EAH mejoró considerablemente el rendimiento, provocando que la trabajabilidad, homogeneidad y fluidez fueran favorecidas. Varios factores, incluida la composición química, las propiedades físicas como la finura, el índice de actividad, el diseño de la mezcla y el período de curado húmedo, afectan la resistencia de los cementos con alto contenido de escoria [43], y teniendo en cuenta los porcentajes de escoria que presentan los sistemas híbridos, la finura es de gran importancia para el aumento de resistencia en todas las edades [44].

A medida que fue aumentando el porcentaje de escoria, la tendencia fue el aumento de la resistencia mecánica, pero en el caso de máximo contenido de este precursor (70%), es decir, sistemas sin ceniza volante, no se obtuvieron las mayores resistencias en las primeras edades (hasta los 28 días), pero si con buenos resultados ( $>30\text{MPa}$ ), esto se le atribuye a dos cuestiones fundamentales, primero que la escoria necesita mayor tiempo de hidratación para participar efectivamente en la resistencia, por lo que al llegar a los 90 días ya se obtuvo el mejor resultado a compresión,  $40.8\text{ MPa}$  para ESP 4%Sulf y como

segunda cuestión se cree que como siempre se manejó la misma relación agua/sólido para poder comparar otros parámetros entre todos los sistemas híbridos, esto influyó en que las mezclas de escoria quedaran con consistencia líquida, por la poca demanda de agua que necesita este material y por consiguiente no se obtuvieran los mejores valores de resistencias mecánicas. De haber sido un parámetro variable la relación agua/sólido, estos sistemas hubieran solicitado la menor relación a/s, con valores de hasta 0.37, sin presentar problemas de mezclado.

La presencia de la CV, especialmente tipo 1, a la cual se le fueron modificando los porcentajes en peso dentro de las composiciones, demuestra que al aumentar el contenido de este material fueron disminuyendo las resistencias mecánicas en los sistemas híbridos, además, fue aumentando la demanda de agua, provocando que las mezclas se tornaran más complejas en el proceso de mezclado y vaciado, debido a que no se modificó la relación a/s fijada en 0.43.

Es válido comentar que una ceniza volante que permite una reducción en el requerimiento total de agua en el concreto generalmente no presentará problemas en la selección de la proporción de la mezcla para cualquier tasa deseada de desarrollo de resistencia [44].

Se le puede atribuir tal situación al tamaño de partículas, morfología y principalmente a las impurezas presentes, ya que puede contener combustible sin quemar, que, aunque haya sido tamizada por el tamiz No.200, la presencia de esta impureza en las cenizas se encuentra reportado que presenta tasas excepcionalmente lentas de desarrollo de resistencia. Esto ha llevado a la opinión generalizada de que "las cenizas volantes reducen la fuerza en todas las edades" [44].

#### **4.2.3 Análisis de resistencias con variaciones en los activadores alcalinos**

La resistencia desde el punto de vista de la activación alcalina es considerada el factor más importante en este trabajo de investigación.

Los sistemas desarrollados con 4% de  $\text{Na}_2\text{O}$  en  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  presentaron un mejor comportamiento a la resistencia a compresión que los que contenían 6% de  $\text{Na}_2\text{O}$  en  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  y  $\text{NaOH}$ . Este comportamiento se fue observando al pasar los



días de hidratación ya que, inicialmente (a los 3 días de curado), se comportaron mejor los sistemas a base de silicato e hidróxido, lo cual se debe a que esta mezcla de activadores desarrolla un pH más alcalino desde las primeras horas de hidratación provocando que se libere mayor calor de hidratación, estimulando en mayor medida el aporte de los precursores silicoaluminosos (ceniza y escoria). Con esto se quiere decir que la mezcla que presentó un fraguado más acelerado en las primeras edades fue con la activación de NaOH y Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>. Pero los sistemas desarrollados con Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> superaron la resistencia de estos activadores al pasar el tiempo, y se deduce que es debido a que la presencia de iones SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> aceleró en mayor medida la tasa de hidratación temprana de la alita en el CPO y debido a que la hidratación de la alita está directamente asociada con la precipitación de gel cementoso C–S–H, se produjo una mayor contribución de las tasas de hidratación y por ende de las resistencias mecánicas [43]. Además, se cree que en el caso del CSA, como este activador no eleva tanto el pH de la solución como los otros dos, no se debe haber afectado el aporte de este cemento, ya que está reportado que dicho cemento mantiene un rango de pH sobre el cual se considera estable la etringita de 10.5 a 13.4 [43] y desarrollar un ambiente alcalino superior puede afectar el aporte en resistencia de su principal producto de hidratación.

#### **4.2.4 Análisis de resistencias con variaciones en las temperaturas de curado**

Como se muestra en la figura 36 el resultado de haber aplicado temperatura a los sistemas híbridos no fue satisfactorio a largo plazo, es decir que los sistemas curados a temperatura ambiente terminaron presentando mejores resistencias a compresión. En este análisis es necesario separar la explicación de las dos soluciones alcalinas utilizadas debido a que el tipo de activador influyó en los resultados obtenidos. Los demás factores tales como: los porcentajes de precursores, de cementos y la relación a/s se mantuvieron constantes.

##### En presencia de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Cuando se utilizó el activador Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y al aplicarle una temperatura de curado de 65°C los resultados fueron completamente desfavorables en todas las edades de hidratación, ya que no mostró aumento sistemático en las resistencias

mecánicas, esto se demuestra con que a los 3 días se obtuvieron 15.4 MPa, a los 28 días 17.3 MPa y a los 90 días de curado sólo se alcanzó 18.2 MPa. Teniendo en cuenta que ese mismo sistema, pero curado a temperatura ambiente, sus resistencias variaron de 17.5 MPa a los 3 días, 35.5 MPa a los 28 días y hasta 39.3 MPa a los 90 días de curado.

#### En presencia de NaOH y Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>

Para el caso de estos dos activadores que conformaron la segunda solución alcalina, al aplicarle 65°C de temperatura de curado por 24 horas, se obtuvo muy buena resistencia en la primera edad de hidratación ensayada, 29.1 MPa a los 3 días, que, al compararla con el mismo sistema curado a temperatura ambiente para la misma edad, esta fue de 20.1 MPa, demostrándose que las reacciones de hidratación fueron aceleradas y por ende viéndose reflejada en la resistencia. Lo incierto en este caso es que a medida que fueron aumentando los días de hidratación, el sistema no fue manteniendo el mismo comportamiento, la resistencia fue disminuyendo hasta llegar a 25.9 MPa a los 28 días y ligeramente subió hasta 28.3 MPa a los 90 días, mientras que para el sistema a temperatura ambiente mantuvo el aumento en todas las edades, dando 32.9 MPa a los 28 días y llegando hasta 36.3 MPa a los 90 días.

La explicación que se puede plantear de estos resultados desde un punto de vista microestructural es que la descomposición del producto de hidratación y la liberación desmedida de agua cuando fueron introducidos en el horno, aumentaron la porosidad [75], e impidieron la formación completa de los productos de hidratación, repercutiendo negativamente en la resistencia mecánica.

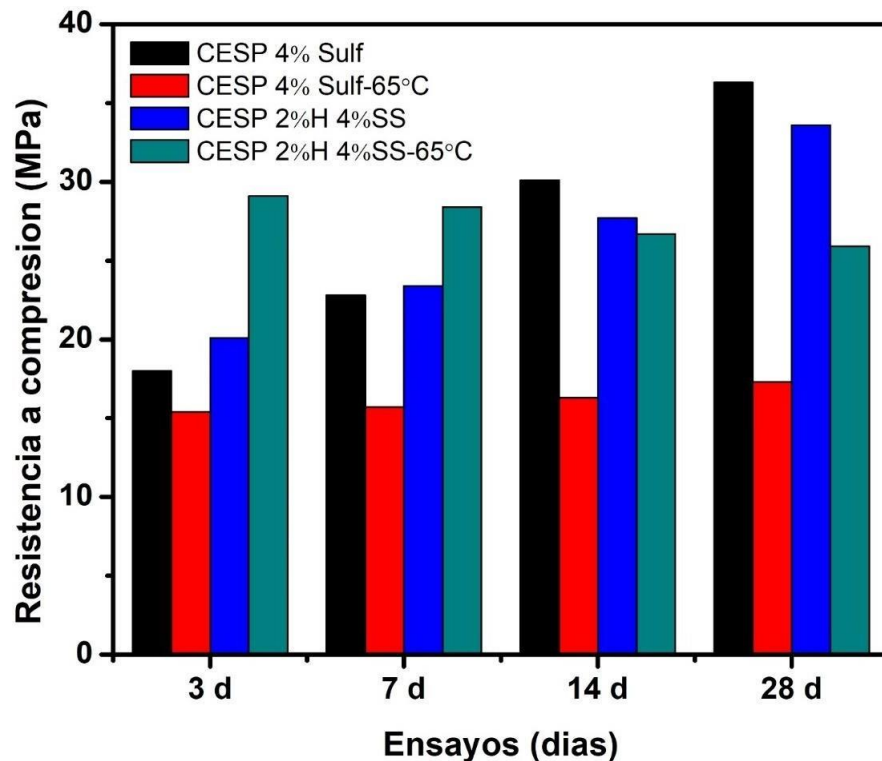


Figura 36. Comparación de sistemas con curado a temperatura ambiente y temperatura de 65°C

### 4.3 Difracción de rayos X

#### 4.3.1 Patrones de difracción de los sistemas de referencia

En la figura 37 se muestran los patrones de difracción de los sistemas que se tomaron como referencia en este trabajo de investigación. Se analizaron por separado los cementos CPO, CSA y la mezcla de ambos a partes iguales hidratados a los 28 días, debido a que todos los sistemas híbridos creados presentaron en su composición el porcentaje del 30% a partes iguales de ambos cementos. En este análisis se confirmó que los cementos CPO y CSA se

hidrataron como normalmente esta reportado. Para el caso del CPO, las líneas de difracción de alita y belita tendieron a desaparecer casi en su totalidad para dar lugar a la formación del principal producto de hidratación, el gel C-S-H, el cual se comporta amorfo y por tal motivo no se aprecia en DRX [63]. Como productos de hidratación secundarios, y que fueron observados en el patrón del cemento hidratado, se encontraron la portlandita ( $\text{CaOH}_2$ ) y etringita ( $\text{C}_3\text{A} \cdot 3\text{C}\hat{\text{S}} \cdot 32\text{H}$ ), lo cual fue lo esperado, por su cristalinidad y por ser lo reportado en la literatura [63].

Lo observado en el patrón DRX del CSA también se comportó respecto a lo reportado para este material, la fase etringita fue la que más difractó como producto de hidratación y se mantuvieron reflexiones que se encontraban presente en la materia prima antes de ser hidratado, tales como la ye-elimita ( $\text{Ca}_4\text{Al}_6(\text{SO}_4)\text{O}_{12}$ ) y larnita ( $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ ), además que se estima que debe haber precipitado el gel de hidróxido de aluminio ( $\text{AH}_3$ ) como producto de la reacción, pero el cual no fue visto en DRX por ser amorfo.

La mezcla de ambos cementos como tercer patrón de referencia reflejó en su mayoría la presencia de las fases contenidas en los dos cementos por separado ya hidratados, pero a la vez aparecieron dos nuevas fases en diferentes reflexiones, las cuales son: mayenita ( $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ , óxido de calcio y aluminio) CR 00-009-0413 y la epistilbita ( $\text{Ca}_{2.96}\text{Al}_{6.4}\text{Si}_{17.6}\text{O}_{48}(\text{H}_2\text{O})_{14}$ , aluminosilicato de calcio hidratado) CR 01-072-1613. Debido a la diferencia en la química de estos materiales es que se atribuye que la mezcla de ambos haya producido dichas modificaciones.

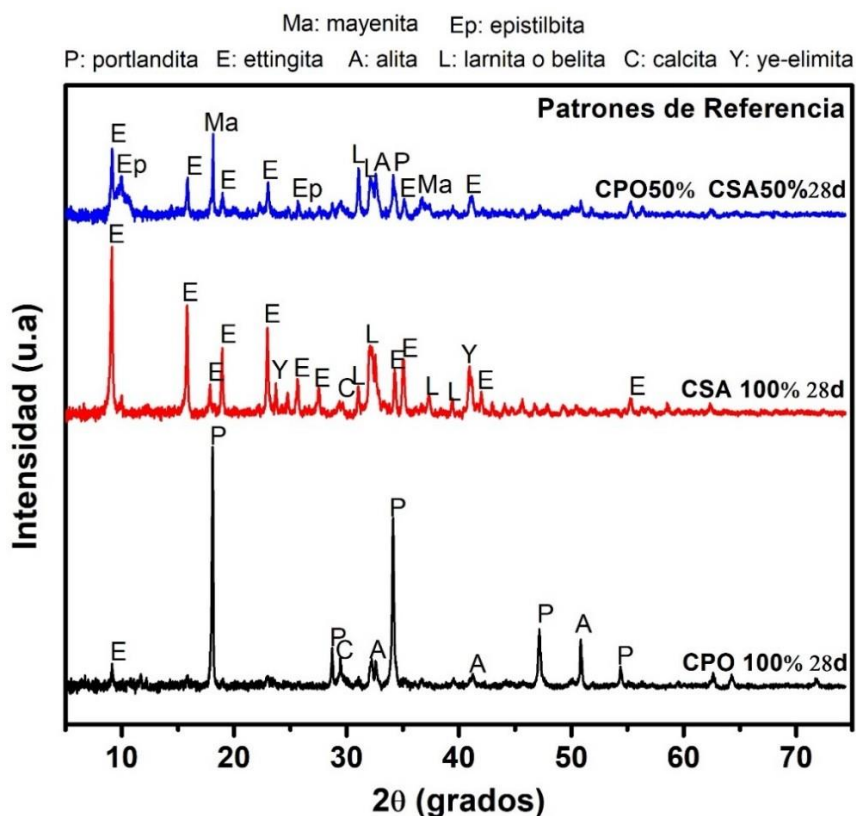


Figura 37. Patrones de difracción en sistemas de referencia

#### 4.3.2 Patrones de difracción de los sistemas CESP

Los patrones de difracción obtenidos para los sistemas de porcentajes iguales CESP se muestran en la figura 38. Todos los difractogramas presentaron líneas de difracción correspondientes al cuarzo y la calcita [64], además que exhibieron gran parte de su patrón de forma amorfa, debido a las grandes cantidades en sus composiciones de los precursores (CV y EAH) que son mayoritariamente amorfos, pero en mayor medida para los sistemas donde se utilizó como solución alcalina NaOH y  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ .

Se observó que la intensidad de las reflexiones asociadas a la larnita ( $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ ) aportada por los sistemas de referencia, se mantuvieron en algunos valores del  $2\theta$  de los sistemas CESP, pero disminuidas para la edad de hidratación de 28 días. Las líneas de difracción correspondiente a la fase alita desaparecieron completamente, lo cual se le atribuye a que esta fase se consumió en su totalidad para aportar a la formación de nuevos geles de hidratación.

No se observaron reflexiones correspondientes a la portlandita en ninguno de los

patrones de los sistemas híbridos a los 28 días, lo cual se encuentra reportado en la literatura como una de las características más destacadas de estos cementos [63] y se le puede atribuir a varios factores: la disminución de la solubilidad del calcio en medios alcalinos; el efecto de dilución, que sería, la cantidad de cemento utilizada es pequeña, lo que condiciona la cantidad de producto formado por reacción puzolánica; y como tercer factor la carbonatación. Según los autores I. García-Lodeiro y colaboradores [63] el tercero es el más probable, pero en mi opinión influye más el segundo, donde la reacción puzolánica de los precursores es quien consume en mayor medida esa fase.

La etringita fue el principal producto de hidratación que se obtuvo en los sistemas con solución alcalina de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , no siendo así en los sistemas con  $\text{NaOH}$  y  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ . La explicación a esto se encuentra en que la formación de etringita depende del pH que alcance el sistema. El rango de pH sobre el cual se considera estable la etringita es de 10.5 a 13.4 [43]. Por encima de este rango de pH, se pueden favorecer las fases menos cristalinas como la fase AFm y quizás el monosulfato, que son más difíciles de detectar por DRX [43], lo cual explica que para los segundos activadores ( $\text{NaOH}$  y  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) el pH pudo haberse elevado por encima de este rango debido a la alcalinidad impuesta por los dos activadores, quedando la etringita eliminada de estos sistemas. Para el caso del activador  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  fue diferente ya que si estuvo la presencia de esta fase en los dos sistemas CESP realizados (con y sin temperatura), lo que se cree que debido a la gran diferencia en resistencias mecánicas que mostraron ambos cementos, la etringita formada es diferente y para el sistema CESP 4% Sulf-65°C es del tipo expansiva e inestable debido a que esta fase presenta inestabilidad por encima de los 50°C [76], lo que provocó la enorme disminución de sus propiedades mecánicas.

En el sistema CESP 4%Sulf sin temperatura de curado también aparecieron otras fases como: wairakita ( $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) CR 00-024-0180 ( $\text{CaAl}_2\text{Si}_4\text{O}_{12} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), yugawaralita ( $\text{CaAl}_2\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{H}_2\text{O})_4$ ) CR 01-070-19.21 donde las dos son aluminosilicatos de calcio hidratados, meionita  $((\text{Ca}, \text{Na})_2(\text{Si}, \text{Al})_6\text{O}_{12}(\text{CO}_3)_{0.5})$ , silicato de carbonato de sodio, calcio y aluminio CR 00-044-

1399 y se observaron reflexiones referentes a la mullita, procedente de la CV.

L: larnita Y: ye-elimita W: wairakita Me: meionita Yu: yugawaralita Ma: mayenita  
A: alita E: etringita P: portlandita Q: cuarzo M: mullita C: calcita Ep: epistilbita

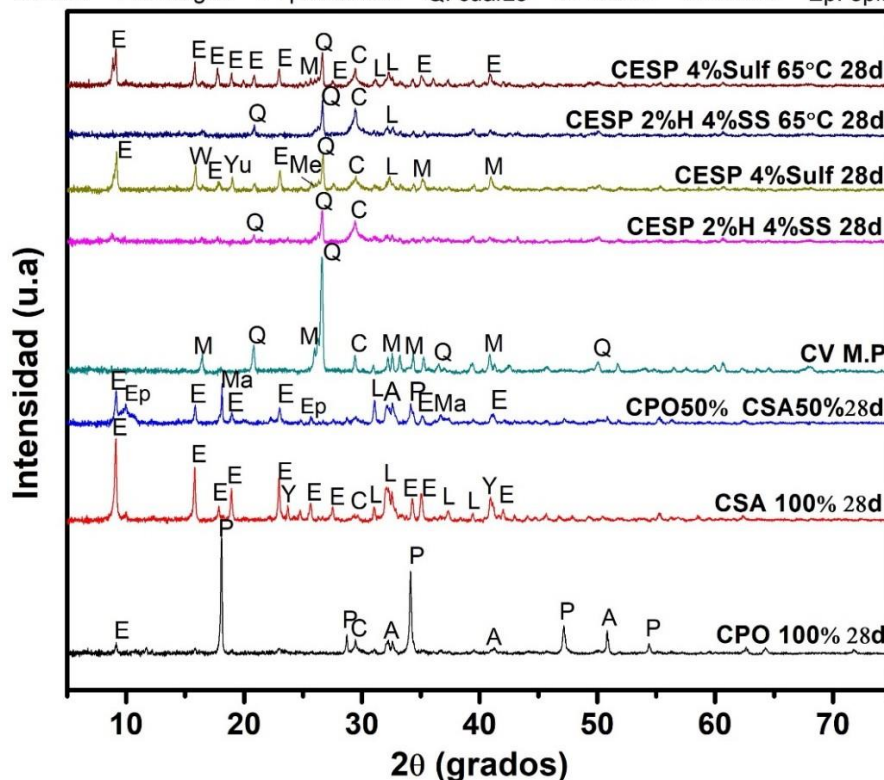


Figura 38. Patrones de difracción en sistemas CESP

#### 4.3.3 Patrones de difracción de los sistemas ESP

En la figura 39 se muestran los patrones de difracción de los híbridos base escoria (ESP). Como se logra apreciar en los difractogramas, hay diferencias en las reflexiones para los sistemas, el que contiene  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  y el segundo que contiene  $\text{NaOH}$  con  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , lo cual se debe al mismo proceso explicado para los CESP con la pérdida de la etringita. Estos sistemas ya no contienen fases atribuidas a la CV como cuarzo y mullita por no estar presente dicho material en la composición y a la vez, tampoco presentaron reflexiones asociadas a la portlandita, lo cual presenta la misma explicación que los sistemas CESP.

En el sistema ESP 2%H 4%SS al no apreciarse la fase etringita, solo se observaron reflexiones correspondientes a la larnita, alita y calcita, esta última se mostró de forma muy marcada, superior a la reflexión vista en la materia prima EAH. Para el caso de ESP 4%Sulf presentó las mismas fases vistas en el otro

sistema y surgieron reflexiones de etringita y de meionita. Basándonos en los estudios de F. Puertas [74] se cree que el sistema con activador alcalino  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  dio mejores resultados mecánicos que con los activadores  $\text{NaOH}$  y  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  porque la escoria como materia prima presentó una mayor riqueza de la fase akermanita sobre la gehlenita, de lo contrario si la fase predominante hubiera sido la gehlenita entonces los mejores resultados hubieran sido para la activación con mayor pH, es decir con la presencia de  $\text{NaOH}$ .

Referente al sistema ESP 2%H 4%SS, se puede decir que de los dos sistemas base escoria, en este, es donde se identificó un halo amorfo aproximadamente de 30 a 40 grados del  $2\theta$  asociado a la fracción amorfa de la escoria y que a la vez se encuentra ligeramente desplazado hacia ángulos superiores del halo amorfo que presenta este material originalmente [63], por la formación de nuevos geles de hidratación.

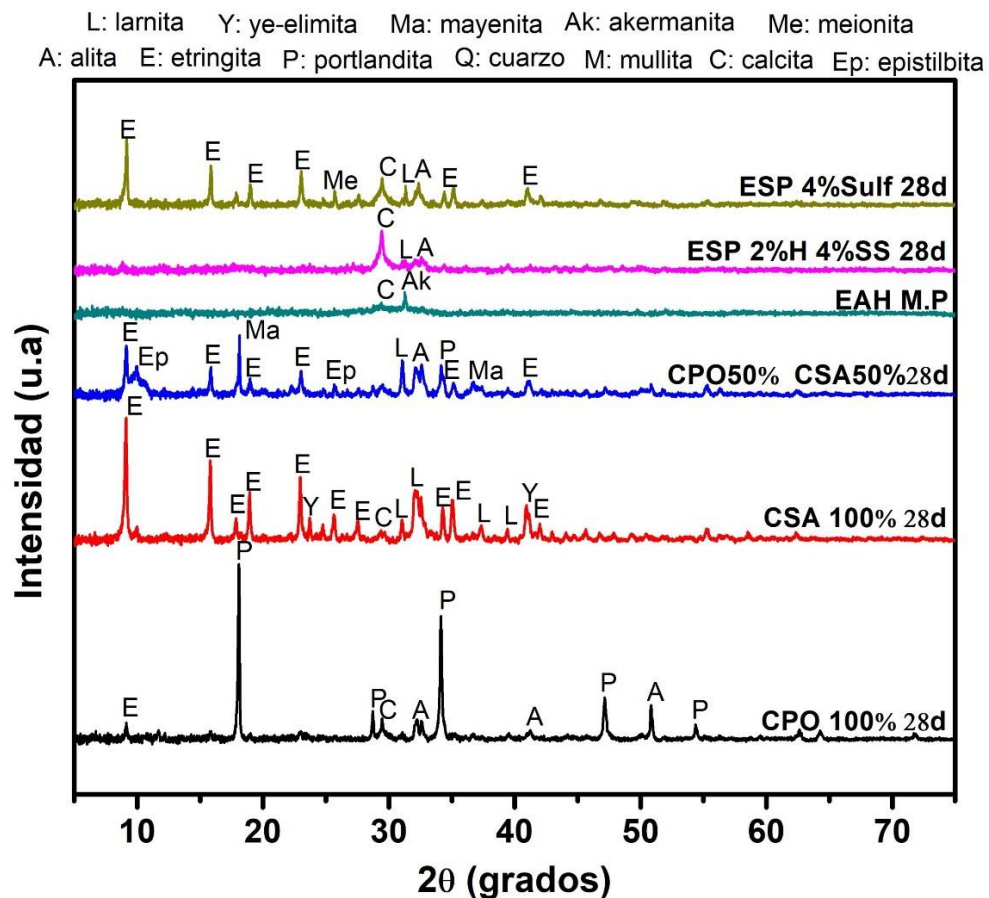


Figura 39. Patrones de difracción en sistemas ESP



#### 4.3.4 Patrones de difracción de los sistemas con % desiguales y base CV

En la figura 40 se revelan los patrones de difracción de dos sistemas con variación en sus porcentajes de precursores y otro que solamente contiene un precursor, base CV.

El sistema 20-C50-ESP 2%H 4%SS obtuvo muy buenos resultados a compresión y al analizar el patrón de difracción se observan las pocas fases que difractan (cuarzo y calcita), es decir, que su aporte está en gran medida en la fracción amorfa que quedó establecida, la cual posee mayor precipitación de geles de hidratación.

Para el caso del sistema 50-C20-ESP 4%Sulf mostró fases ya vistas en sistemas analizados anteriormente, y como fase diferente se encontró un aluminosilicato de sodio hidratado ( $\text{Na}_2\text{-Al}_2\text{-Si}_{78}\text{-O}_{160}\cdot x\text{H}_2\text{O}$ ) CR 00-038-0247 aproximadamente en el ángulo 23 del  $2\Theta$ .

Como último sistema analizado está el CSP 4%Sulf, el cual mostró que al contener la mayor cantidad de CV de todos los sistemas analizados (70%), las fases que prevalecieron (cuarzo y mullita) fueron las de este precursor, lo cual concuerda con investigaciones realizadas por Rivera y colaboradores [62], donde para este caso en particular disminuyó la presencia de etringita y a la vez las resistencias mecánicas porque se puede considerar que la CV no fue muy reactiva. Este sistema tampoco mostró ningún compuesto cristalino de tipo zeolita característico de la activación alcalina de las cenizas volantes a temperaturas moderadas [63].

L: larnita Y: ye-elimita W: wairakita Ma: mayenita S: silicato de sodio y aluminio  
A: alita E: etringita P: portlandita Q: cuarzo M: mullita C: calcita Ep: epistilbita

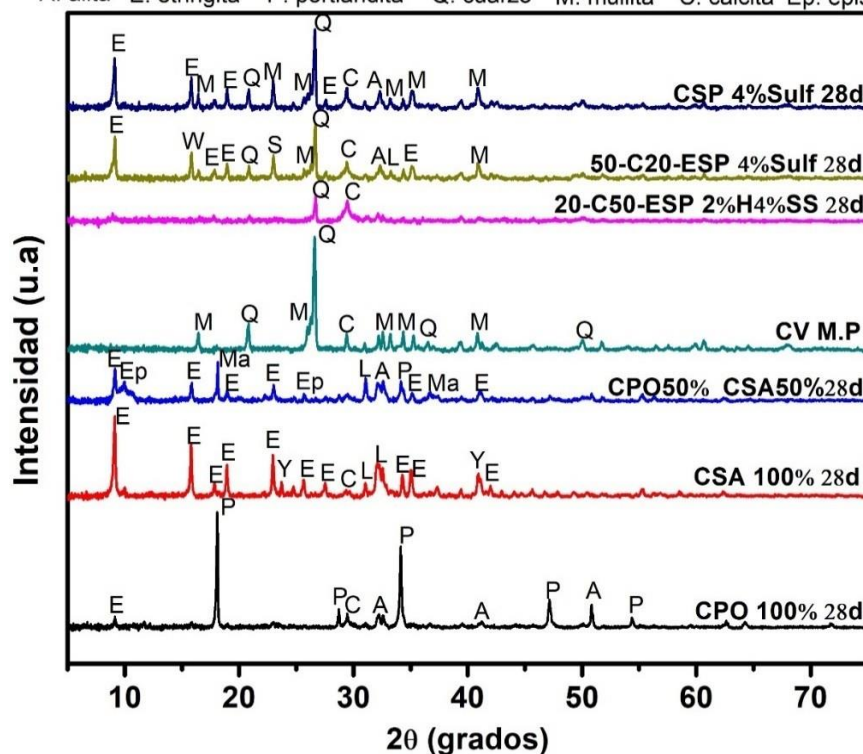


Figura 40. Patrones de difracción en sistemas con % desiguales y base CV

#### 4.4 Microscopía electrónica de barrido

Las figuras que se muestran a continuación (figura 41 a la 46) son superficies pulidas de diferentes sistemas híbridos analizados por SEM y EDS, hidratados a los 28 días. En todos los sistemas las imágenes mostraron como quedaron partículas sin reaccionar de cada una de las materias primas utilizadas, teniendo en cuenta que cada región de la matriz cementante cercana a los diferentes granos mostró características específicas de los geles de hidratación formados y reportados en la literatura, ejemplo de esto, donde se observó partículas de cemento parcialmente hidratadas se encontró una región de precipitado amorfo rica en Ca que indica un gel de tipo C-S-H [61]. En la región cercana a las cenósferas de las cenizas volantes se observó la presencia de mayores cantidades de  $\text{SiO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y mucha menor cantidad de CaO, asociado a un gel tipo N-A-S-H, característico de formarse en presencia de este material [43] [64]. Para el caso de los bordes donde se encontraron partículas de escoria y

otras zonas atribuidas a granos de los cementos, el análisis reveló la presencia de una zona rica en Ca, Si y Al, lo cual según reportado en la literatura se asocia al gel C-A-S-H por incorporar ciertas cantidades de Al en su composición [43] [61] [64]. A continuación, se hace un análisis individual de cada matriz cementante, teniendo en cuenta las zonas intermedias, ya que estas regiones son las que típicamente se van haciendo más pobres o ricas en los diferentes óxidos y de esta manera es que se puede definir cuál fue el gel predominante para cada cemento híbrido propuesto.

#### Sistema CESP 2%H 4%SS

Para el sistema cuaternario CESP 2%H 4%SS (figura 41) el análisis por EDS reveló la presencia de una matriz densa y compacta, donde no se observó la formación de poros y lo cual respalda las altas resistencias mecánicas que se obtuvieron. Referente a la formación mayoritaria de un gel de hidratación se le atribuye el gel tipo (N, C) -A-S-H, ya que la solución alcalina con un pH elevado por la presencia de NaOH y Si<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hace que tenga una mayor participación la CV y se creen mayores proporciones el gel N-A-S-H pero debido a la presencia de la EAH, CPO y CSA, estos aportan la suficiente cantidad de iones Ca<sup>2+</sup> para terminar formando el otro gel. Las relaciones entre óxidos dieron valores de CaO/SiO<sub>2</sub> = 0.4 y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / SiO<sub>2</sub>= 0.21 basándonos en la tabla 12 de los óxidos principales, lo cual es muy similar a lo que se encuentra reportado en la literatura para este gel  $0.0 < \text{CaO} / \text{SiO}_2 < 0.3$  y  $0.05 < \text{Al}_2\text{O}_3 / \text{SiO}_2 < 0.43$  [61] [63].

*Tabla 12. Principales óxidos en la matriz cementante del sistema CESP 2%H 4%SS*

<b>Sistema</b>	<b>SiO<sub>2</sub></b>	<b>CaO</b>	<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>Na<sub>2</sub>O</b>
<b>CESP 2%H 4%SS</b>	58.36	23.32	11.99	6.33

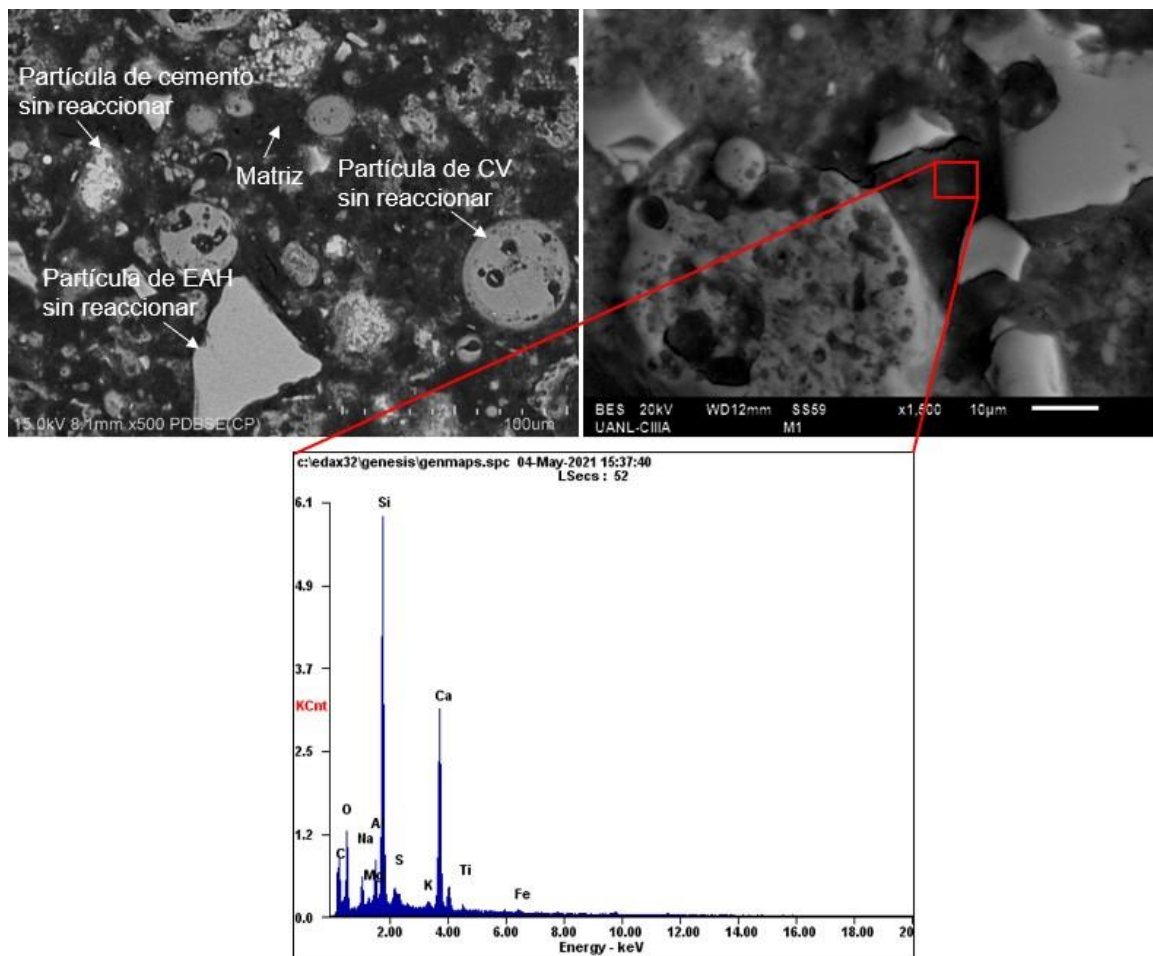


Figura 41. Análisis por MEB y EDS del sistema híbrido CESP 2%H 4%SS

#### Sistema CESP 4%Sulf

Para el sistema CESP 4%Sulf (figura 42) los resultados obtenidos por EDS muestran que la matriz cementante contiene en su composición mayores cantidades de Ca, Si, Al y S, respecto al sistema anterior, donde la diferencia radica en la activación alcalina. Este sistema fue activado con  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  y por ende se explica el aumento en el contenido de S, además que explica porque se ve la presencia en DRX con mayor intensidad de fases cristalinas como la etringita [30]. La matriz se observa muy densa, sin apreciar poros, por lo cual demuestra porque fue el mejor sistema en resistencias a compresión de los híbridos creados para la edad de 28 días y que, aunque no elevó el pH a tan altos valores como los otros activadores, pudo hacer participar con éxito los

materiales silicoaluminosos (CV y EAH), sin afectar el aporte de los cementos empleados (CPO y CSA). El gel de hidratación que se observó con mayor claridad fue un gel tipo C-A-S-H por las altas cantidades de Si, Ca y Al presentes en los picos del EDS, atribuidas a los dos cementos empleados y la escoria, aunque se puede decir que, debido al aporte de la ceniza, ocurren ciertas modificaciones que hacen que se le incorpore una cierta cantidad de Na, lo que lo convierte en un gel C-(N)-A-S-H [64]. La tabla 13 contiene los principales óxidos en este sistema que corroboran lo dicho para sus relaciones  $\text{CaO} / \text{SiO}_2 = 0.65$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{SiO}_2 = 0.33$ , que, aunque no se encuentre ubicado exactamente en el intervalo propuesto por varios autores para el gel C-A-S-H,  $0.72 \leq \text{CaO} / \text{SiO}_2 \leq 1.9$  y  $0 \leq \text{Al}_2\text{O}_3 / \text{SiO}_2 \leq 0.07$  [63], eso explica con mayor acierto la modificación surgida y la formación del otro gel.

*Tabla 13. Principales óxidos en la matriz cementante del sistema CESP 4%Sulf*

<b>Sistema</b>	<b>SiO<sub>2</sub></b>	<b>CaO</b>	<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>Na<sub>2</sub>O</b>
<b>CESP 4%Sulf</b>	47.33	30.83	15.71	6.13

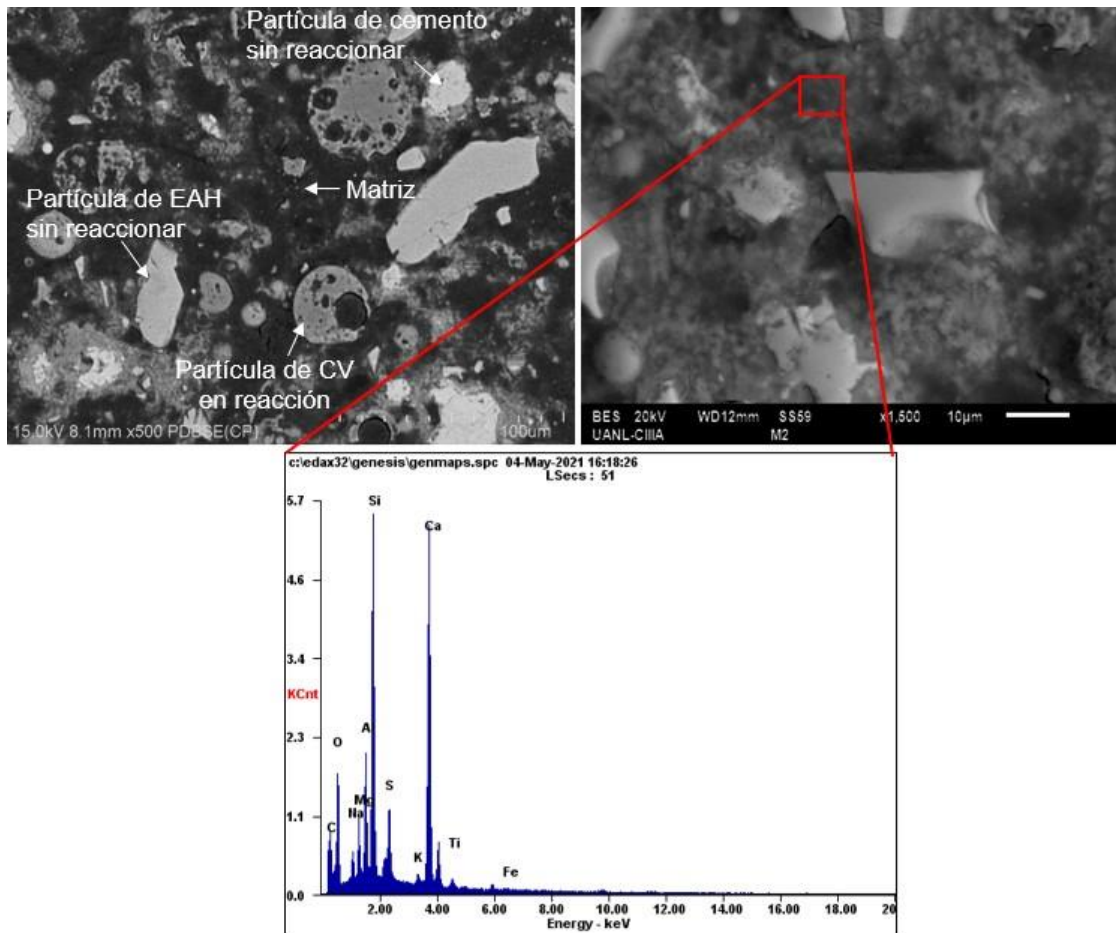


Figura 42. Análisis por MEB y EDS del sistema híbrido CESP 4%Sulf

#### Sistema ESP 2%H 4%SS

La figura 43 muestra los resultados para el sistema ternario ESP 2%H 4%SS, el cual no contiene CV en su composición. Se observa una matriz densa, sin porosidad, con partículas de escoria y cemento sin hidratar, lo cual se le atribuye a la edad de análisis que es a los 28 días, la cual no es suficiente para tener mayor cantidad de partículas hidratadas. Los elementos principales que componen la matriz son Si, Ca, Na y Al (tabla 14), destacando este sistema por ser el que mayor cantidad de sodio presenta de todos, esto debido a haber utilizado hidróxido y silicato de sodio que traen grandes cantidades en su composición y a la vez, como el precursor es escoria y no hay presencia de ceniza, se asume que es otro factor por el que quedó más Na por consumir, de ahí que se haya mostrado en cantidades para esta matriz cementante.

El gel que se deduce estar presente en la matriz es (C,N)-A-S-H por las grandes cantidades de silicio y calcio que hay además la alta presencia del sodio.

Tabla 14. Principales óxidos en la matriz cementante del sistema ESP 2%H 4%SS

Sistema	SiO <sub>2</sub>	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O
ESP 2%H 4%SS	35.64	25.45	9.55	15.36

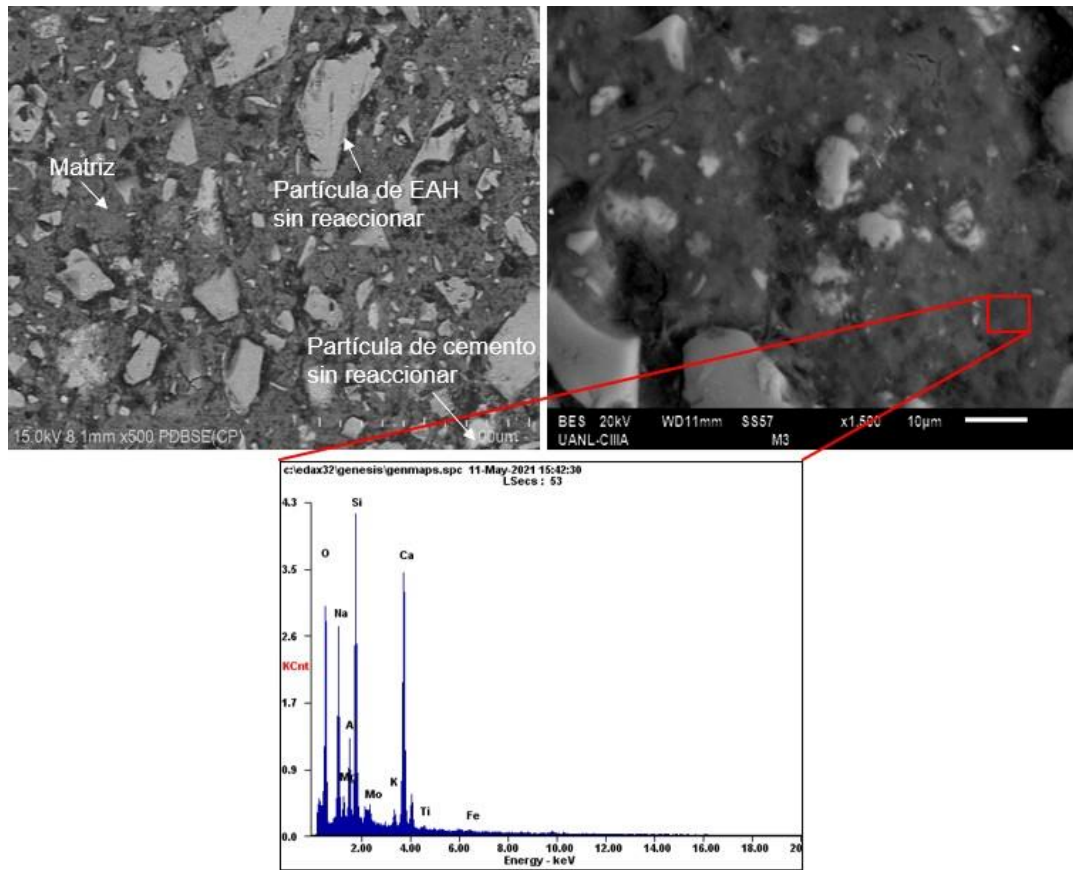


Figura 43. Análisis por MEB y EDS del sistema híbrido ESP 2%H 4%SS

#### Sistema ESP 4% Sulf

Para el sistema ESP 4% Sulf mostrado en la figura 44 y la tabla 15, se presentan sus óxidos principales encontrados en la matriz cementante, en la cual se determinó que el gel que más predomina es el C-(N)-A-S-H, teniendo que la relación  $0.72 \leq \text{CaO} / \text{SiO}_2 \leq 1.9$  se cumple para el gel C-A-S-H dando CaO /



$\text{SiO}_2=0.96$  y la relación  $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{SiO}_2= 0.40$ , se cumple en el rango del gel N-(C)-A-S-H,  $0.05 \leq \text{Al}_2\text{O}_3 / \text{SiO}_2 \leq 0.43$ , entonces, de ahí se llega a la conclusión que el gel que se forma tiene un determinado contenido de sodio y es muy comentado por varios autores [61] [63] y favorable para las altas resistencias mecánicas. La matriz se observa muy compacta y sin porosidad, lo cual demuestra que para la edad de 28 días de curado este es uno de los mejores sistemas. Cabe destacar que este sistema fue el que más contenido de azufre presentó de los que fueron activados con  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

Tabla 15. Principales óxidos en la matriz cementante del sistema ESP 4%Sulf

Sistema	$\text{SiO}_2$	$\text{CaO}$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Na}_2\text{O}$
ESP 4%Sulf	39.58	27.91	15.96	6.54

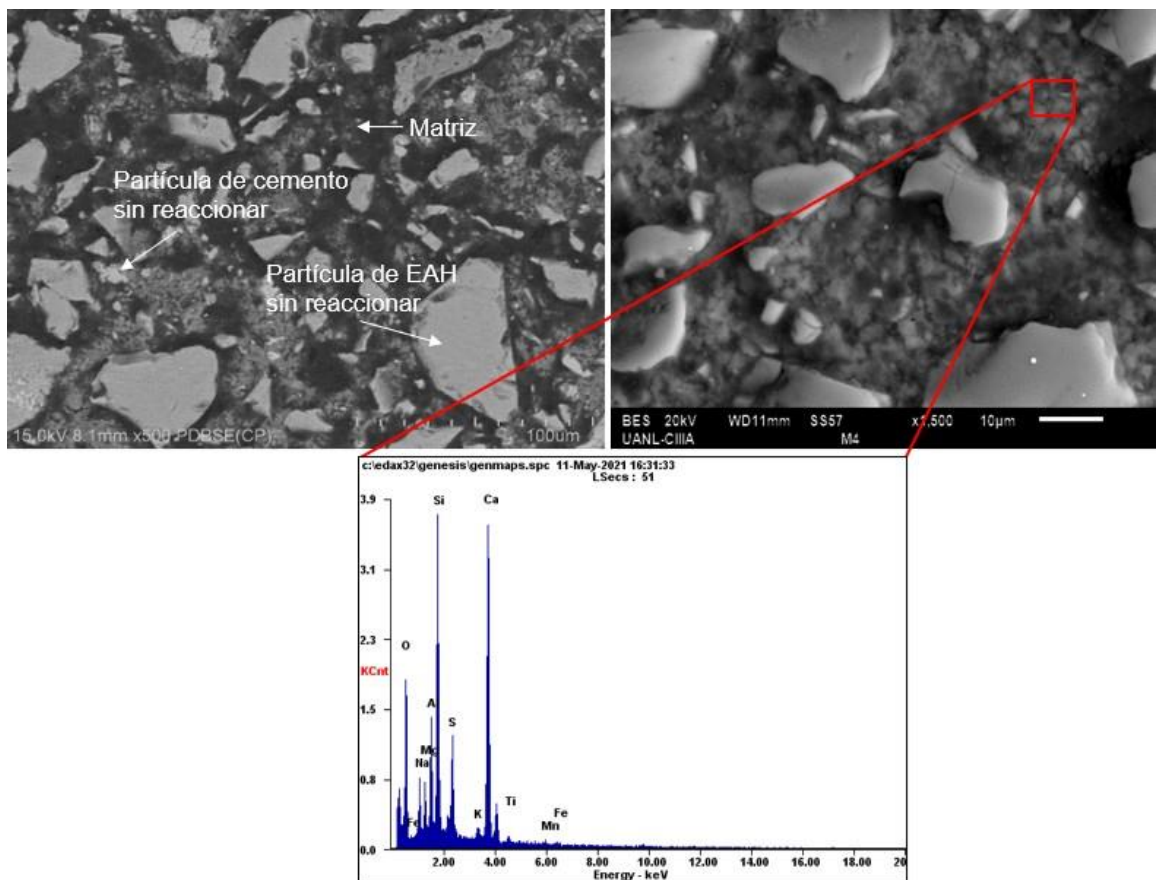


Figura 44. Análisis por MEB y EDS del sistema híbrido ESP 4%Sulf



#### Sistema 20C50ESP 2%H 4%SS

Para el sistema 20C50ESP 2%H 4%SS mostrado en la figura 45, se aprecia el análisis de EDS, que al unirlo con la tabla 16 se pueden apreciar los principales óxidos que se encuentran presentes en la matriz cementante. El gel que más se asocia con la matriz es el gel (N,C)-A-S-H, donde los resultados obtenidos en las relaciones siguientes:  $\text{CaO} / \text{SiO}_2=0.51$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{SiO}_2=0.33$  y  $\text{Na}_2\text{O} / \text{Al}_2\text{O}_3=0.97$ , así lo corroboran. El sistema presenta un poco más de calcio que lo que dice la literatura para la formación de este gel, pero valorando las 3 relaciones presentadas con anterioridad, es el que más se acerca.

Tabla 16. Principales óxidos en la matriz cementante del sistema 20C50ESP 2%H 4%SS

Sistema	SiO <sub>2</sub>	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O
20C50ESP 2%H 4%SS	46.41	23.70	15.16	14.73

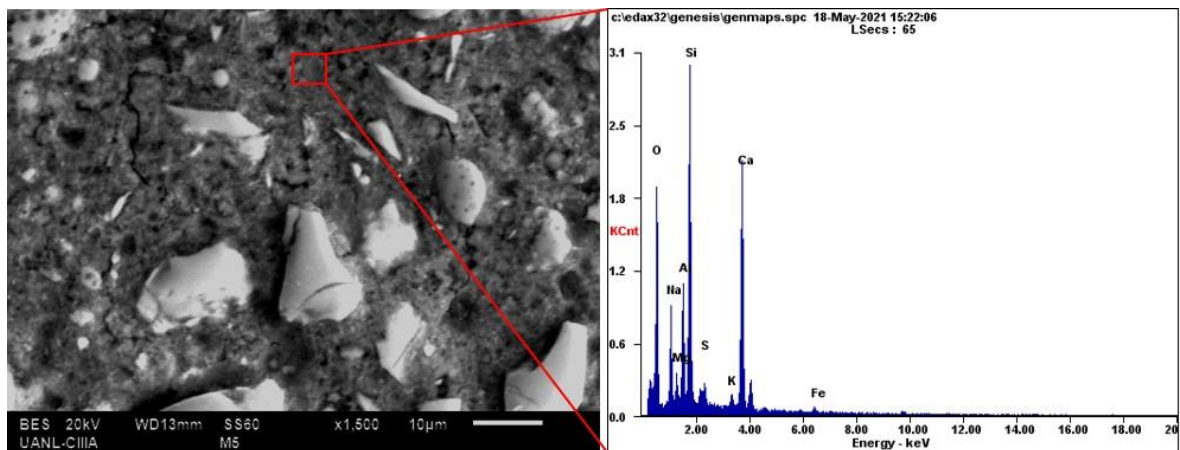


Figura 45. Análisis por EDS del sistema híbrido 20-C50-ESP 2%H 4%H

En la figura 46 se observa el sistema CSP 4% Sulf, en el cual no hay presencia de escoria en la composición y la activación alcalina fue a través de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Este sistema muestra en una gran cantidad de zonas de la matriz cementante la presencia del gel N-A-S-H por los bajos contenidos de calcio asociado a la mayor presencia de las cenizas volantes en este sistema híbrido, es decir que todos los puntos medidos que estuvieron cercanos de las cenósferas de ceniza, dieron la presencia de este gel característico [63], pero como promedio de todas las zonas de matrices analizadas se puede determinar que la inclusión de un por ciento de

calcio impulsa la formación del gel N-(C)-A-S-H. Esto queda demostrado mediante los siguientes cálculos:  $\text{CaO}/\text{SiO}_2=0.38$  que prácticamente entra en el rango  $0.0 \leq \text{CaO} / \text{SiO}_2 \leq 0.3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2= 0.39$  que está dentro de  $0.05 \leq \text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 \leq 0.43$  y  $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3=0.31$  que también cumple  $0 \leq \text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 \leq 1.85$  [61][63].

Tabla 17. Principales óxidos en la matriz cementante del sistema CSP 4%Sulf

Sistema	SiO <sub>2</sub>	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O
CSP 4%Sulf	52.93	20.13	20.61	6.33

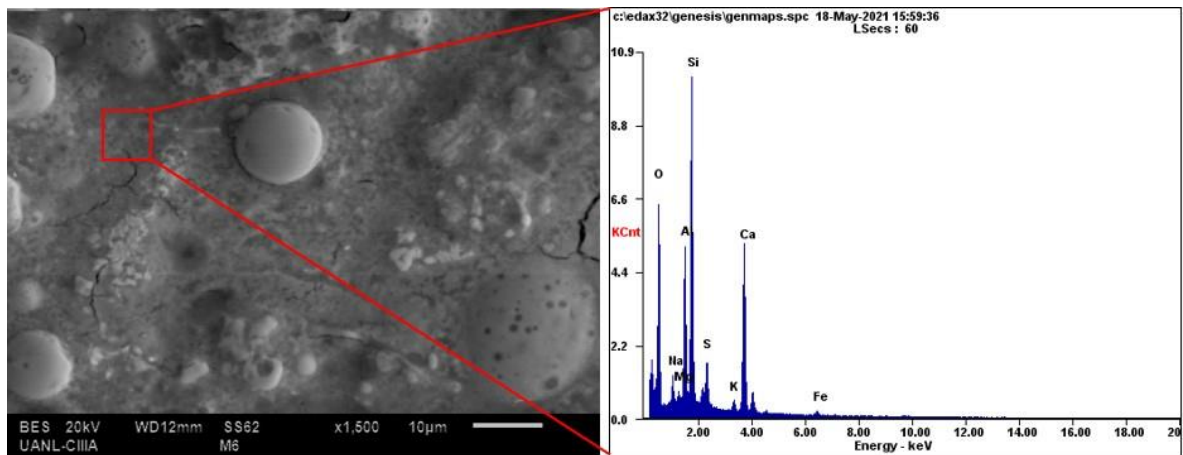


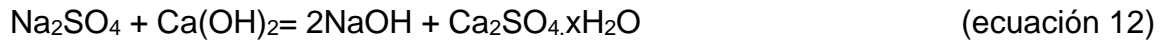
Figura 46. Análisis por EDS del sistema híbrido CSP 4%Sulf

#### 4.5 Espectroscopía de Infrarrojo por Reflectancia Total Atenuada (ATR)

En la figura 47 se muestran los espectros de infrarrojo por ATR de los sistemas híbridos desarrollados, específicamente para 28 días de hidratación. La razón de aplicar esta técnica fue para corroborar aquellas empleadas anteriormente y confirmar la presencia de nuevos geles de hidratación mediante la interpretación de los enlaces obtenidos en los espectros.

La banda correspondiente al pico en  $3420 \text{ cm}^{-1}$  puede corresponder a los enlaces vibracionales referentes al grupo  $\text{OH}^-$  (frecuencia  $3650\text{-}3200 \text{ cm}^{-1}$ ) [72] y se muestra en todos los sistemas porque, aunque no todos fueron activados con NaOH, se conoce que el proceso de activación con  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  produce desde

las primeras horas este compuesto al reaccionar con la portlandita del CPO, como se muestra en la siguiente ecuación [43]:



Aunque lo más común es que este pico este asociado al agua contenida en la superficie de los materiales, que la traían antes de ser mezclados.

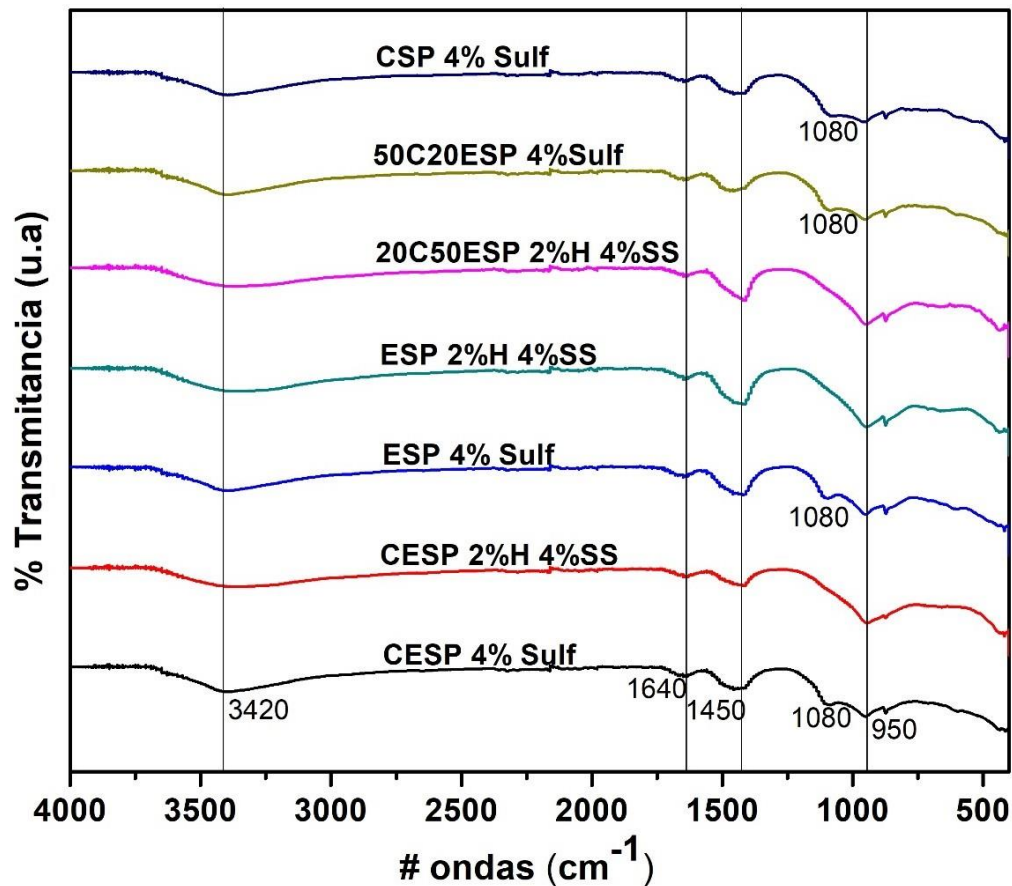


Figura 47. Espectros de infrarrojo de los sistemas híbridos a los 28 días de curado

La banda de pico en  $950 \text{ cm}^{-1}$  se caracteriza por un estiramiento asimétrico de Si-O-Si o Al-O-Si, que es típico de la polimerización del grupo silicato con la formación de C-A-S-H [77] y se observa en todos los sistemas, pero en menor medida para 50C20ESP y CSP con 4%Sulf debido a la mayor cantidad de ceniza volante, lo que representa mayor formación del gel N-A-S-H.

Se muestra la presencia en la posición y la forma de las bandas de absorción de Si-O cuando se comparan los geles de C-A-S-H y N-A-S-H, donde todos presentaron el pico a  $950\text{ cm}^{-1}$  asociado con el gel C-S-H y algunos a  $1080\text{ cm}^{-1}$  asociado con el gel N-A-S-H) [61], esto quiere decir que los geles obtenidos tienen la presencia de ambos geles, dependiendo en la medida de las composiciones de precursores utilizados, de aquí es que se infiere que surgen los geles híbridos (C-N)-A-S-H y (N-C)-A-S-H.

Las mezclas contuvieron a los geles N-A-S-H + C-(A)-S-H donde el pico menos ancho y pronunciado correspondió al gel N-A-S-H y se vio disminuido en todos los sistemas gradualmente con el tiempo dejando picos predominantemente de carácter C-(A)-S-H. Este es un indicador importante de la incompatibilidad de reactividad entre estos dos geles y por eso los cementos híbridos producen híbridos de estos geles también [61].

El gel C-S-H / C-A-S-H presenta una estructura completamente diferente al gel N-A-S-H; consta de unidades tetraédricas de sílice Q2 parcialmente sustituidas por aluminio dispuestas en capas y está asociado a bandas ubicadas sobre  $950\text{ cm}^{-1}$  ambos materiales híbridos. La coexistencia de ambos geles en la muestra híbrida está ligada a su mayor resistencia a la compresión [62].

La banda situada en  $1640\text{ cm}^{-1}$  corresponde a la vibración de deformación del enlace H-O-H y al agua molecular presente en la estructura de manera superficial [62], o dicho de otra manera, al agua que quedó después de la interacción.

La banda asociada al pico en  $1450\text{ cm}^{-1}$  puede corresponder a un pico característico que se produce en el CPO como materia prima [62] y por eso está presente en todos los sistemas, ya que en la composición contienen CPO. Al mismo tiempo se le puede atribuir a la presencia de carbonatos.

## 5. CONCLUSIONES

---

### 5.1 Generalidades

Si es posible sintetizar cementos híbridos en presencia de CPO y CSA con buenas propiedades mecánicas para las dos variantes de activadores propuestos.

Los procesos de activación alcalina propuestos permiten diseñar materiales versátiles que emplean desechos industriales como materias primas en grandes proporciones y bajos contenidos de cemento (30%), desarrollando materiales con buenas propiedades cementantes.

Tecnológicamente hablando, este cemento es comparable a la mayoría de los cementos Pórtland que se venden hoy en día, pero con la ventaja de las mejoras medioambientales, su fabricación es significativamente más sostenible que los cementos Pórtland tradicionales y teniendo un buen plan de crecimiento e industrialización, pueden llegar a comportarse mucho más económicos.

### 5.2 Caracterización de la Materia Prima

La preparación de la materia prima fue necesaria para la obtención de los mejores resultados, ya que tanto el secado, molienda y tamizado dejaron a los materiales en óptimas condiciones para ser empleados en el diseño de mezclas.

La caracterización de cada material empleado como materia prima (CV, EAH, CSA y CPO) fue fundamental, ya que de esta forma se conocieron: la composición química en forma de óxidos, las fases mineralógicas, espectros de infrarrojo y morfología de cada uno de ellos que permitieron formar un diseño de experimentos lo más acertado posible.

El empleo de las dos cenizas volantes en el proyecto de investigación se justifica por los resultados obtenidos en la técnica FRX, aunque las dos pertenecieron al grupo Tipo F según la ASTM 618-2014, la tipo 1 contiene

menor cantidad de  $\text{SiO}_2$  y mayor cantidad de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  que la tipo 2, por lo que se decidió trabajarlas por separado en mezclas iguales y comparar los resultados.

Las fases que estuvieron presentes en las CV fueron: cuarzo, mullita y calcita; para la EAH estuvieron la akermanita, calcita y gehlenita. Para el CSA se encontraron ye-elimita, grossita, larnita y anhidrita o sulfato de calcio y en el CPO se observaron las fases características: alita, belita, aluminato, felita y sulfato de calcio.

### **5.3 Resistencia a la Compresión**

Ninguno de los cementos híbridos creados consiguió llegar a los valores de resistencia a compresión de los sistemas de referencia: CPO 100%, CSA 100% y 50%CPO-50%CSA. Solamente en la primera edad de 3 días el sistema CESP 2%H 4%SS 65°C logró superar al sistema 50%CPO-50%CSA.

Las mejores resistencias a la compresión se obtuvieron para los sistemas con solución alcalina de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . En el caso de la edad de curado 28 días el sistema que mejor se comportó fue el CESP 4%Sulf, que presentó un valor de 35.5 MPa y para los 90 días de curado el mejor sistema fue ESP 4%Sulf dando un valor de 40.8 MPa, lo cual responde a que la escoria da sus mejores valores a edades tardías.

El efecto del aumento de la temperatura en el proceso de curado inicial no mejoró las resistencias mecánicas de los sistemas híbridos creados, en comparación con los sistemas curados a temperatura ambiente, al contrario, se cree que la liberación desmedida de agua en el horno provocó que no se pudieran formar una mayor cantidad de productos de hidratación y a la vez que se produjera un aumento de la porosidad o fisuras internas que hicieran disminuir las resistencias.

La presencia de los 2 tipos de soluciones alcalinas empleadas si influyó en los resultados mecánicos ya que los sistemas desarrollados con la solución

alcalina de NaOH y  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  presentaron un fraguado más rápido y mejores resistencias tempranas (3 y 7 días) que la solución alcalina con  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , pero ya en edades posteriores se vio un mejor comportamiento con el  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , teniendo en cuenta que la cantidad añadida en peso del activador de  $\text{Na}_2\text{O}$  fue menor, es decir se usó un 4%, mientras que para los otros dos activadores como solución se usó un 6% de  $\text{Na}_2\text{O}$ .

La CV tipo 2 no superó los resultados mecánicos mostrados por la CV tipo 1 hasta los 28 días de curado, lo que se le atribuye que presenta menor contenido de aluminio en su composición, a la vez, si mostró mejor trabajabilidad bajo la misma relación a/s y esto se pudo deber al contenido de impurezas de carbón que presentaba la tipo 1 sobre la tipo 2. Para la edad de 90 días de hidratación los resultados estuvieron muy similares y con altos valores (40MPa), lo cual responde que a pesar de que las composiciones eran tan diferentes, las dos cenizas terminaron aportando prácticamente lo mismo a edades tardías

Al utilizar el activador alcalino  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , con la presencia de sus iones de  $\text{SO}_4^{2-}$  se mejoró en gran medida la disolución inicial de la fase alita en el CPO, contribuyendo favorablemente a la resistencia a la compresión.

#### **5.4 Difracción de Rayos X**

Se detectó la formación de nuevas fases en los sistemas híbridos, aunque prevaleciendo las contenidas en la materia prima y en los sistemas de referencia; los productos de reacción en los patrones fueron en su mayoría amorfos lo que sugiere que son de corto ordenamiento y que están mayorados por los precursores empleados.

El grado de formación de etringita actuó como un indicador de pH en los sistemas activados con  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  y la formación de etringita se inhibió con el aumento de la alcalinidad al utilizar como solución activadora los activadores NaOH y  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ .

Se cree que la etringita formada en el sistema CESP 4%Sulf 65°C al aplicarle temperatura, fue del tipo expansiva, por lo que no contribuyó al aumento de

las resistencias, sino que ayudó a que este se comportara como el peor sistema creado, el cual queda descartado para elaborar a escalas industriales.

No se observó portlandita en ninguno de los sistemas híbridos creados, lo cual se debe a que fue consumida para la activación puzolánica de los precursores utilizados (CV y EAH).

### **5.5 Microscopía Electrónica de Barrido**

Las imágenes de MEB mostraron una determinada cantidad de partículas sin hidratar de los diferentes materiales empleados, esto debido a la edad de ensayo de la técnica que fue a los 28 días y la relación a/s. Al mismo tiempo se mostraron matrices muy compactas y sin evidencia de porosidad ni grietas.

En las imágenes de MEB también se evidenciaron partículas de ceniza y escoria en el proceso de activación, lo cual demuestra que para la edad de utilización del ensayo todavía estaba en pleno proceso de activación de dichos precursores.

Se determinó la formación de geles híbridos tales como N-(C)-A-S-H y C-(N)-A-S-H en los diferentes sistemas analizados, partiendo siempre de geles predominantes como C-A-S-H y N-A-S-H, que se formaban más cercanos a las partículas, sabiendo que, si predominaban partículas de los dos cementos y de escoria daban paso a geles con mayor contenido de calcio, pero donde hubiera partículas de ceniza las zonas eran muy pobres en calcio, favoreciendo uno u otro gel. Ya como promedio y valorando las zonas intermedias de las matrices cementantes es que se pudieron formar estos geles similares, pero con sustituciones parciales de sodio por calcio y viceversa.

### **5.6 Espectroscopía de Infrarrojo por Reflectancia Total Atenuada (IR-ATR)**

En esta técnica se pudo confirmar los resultados obtenidos por EDS en SEM de la formación de nuevos geles de hidratación o geles híbridos, debido a que las bandas características de los espectros en todos los sistemas híbridos mostraron la formación de diferentes picos: para la banda de pico



en  $950\text{ cm}^{-1}$ , es un valor típico de la polimerización del grupo silicato con la formación de C-A-S-H y para la banda formada en  $1080\text{ cm}^{-1}$  asociado con el gel N-A-S-H, lo que corrobora que al tener la presencia de estas dos bandas forma la mezcla de estos geles.

## 6. REFERENCIAS

- [1] L. Coppola *et al.*, “Binders alternative to Portland cement and waste management for sustainable construction—part 1,” *J. Appl. Biomater. Funct. Mater.*, vol. 16, no. 3, pp. 186–202, 2018, doi: 10.1177/2280800018782845.
- [2] R.K. Pachauri and L.A. Meyer, *IPCC, 2014: Climate Change 2014: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*, vol. 541, no. 1. 2014.
- [3] E. Benhelal, E. Shamsaei, and M. I. Rashid, “Challenges against CO<sub>2</sub> abatement strategies in cement industry: A review,” *J. Environ. Sci. (China)*, vol. 104, pp. 84–101, 2021, doi: 10.1016/j.jes.2020.11.020.
- [4] M. S. Photisan, “Influence of Calcium Aluminate Cement and Ground Granulated Blast Furnace Slag on the Synthesis of Rice Husk Ash-Based Geopolymer Mortars,” 2018.
- [5] A. P. I. García-Lodeiro<sup>1</sup>, A. Fernández-Jiménez<sup>1</sup>, “Cementos híbridos de bajo impacto ambiental: Reducción del factor clinker,” *Alconpat*, vol. 7, no. Maio-Agosto, pp. 186–199, 2017, [Online]. Available: [http://www.mda.cinvestav.mx/alconpat/revista/documentos/Revista\\_ALCONPAT\\_Volumen\\_1\\_Numero\\_1\\_Enero-Abril\\_2011/Revista\\_ALCONPAT\\_Volumen\\_1\\_Numero\\_1\\_Enero-Abril\\_2011.pdf](http://www.mda.cinvestav.mx/alconpat/revista/documentos/Revista_ALCONPAT_Volumen_1_Numero_1_Enero-Abril_2011/Revista_ALCONPAT_Volumen_1_Numero_1_Enero-Abril_2011.pdf).
- [6] I. Ismail, S. A. Bernal, J. L. Provis, R. San Nicolas, S. Hamdan, and J. S. J. Van Deventer, “Modification of phase evolution in alkali-activated blast furnace slag by the incorporation of fly ash,” *Cem. Concr. Compos.*, vol. 45, pp. 125–135, 2014, doi: 10.1016/j.cemconcomp.2013.09.006.
- [7] M. B. Ali, R. Saidur, and M. S. Hossain, “A review on emission analysis in cement industries,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 15, no. 5, pp. 2252–2261, 2011, doi: 10.1016/j.rser.2011.02.014.
- [8] H. M. Ludwig and W. Zhang, “Research review of cement clinker chemistry,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 78, pp. 24–37, 2015, doi: 10.1016/j.cemconres.2015.05.018.
- [9] T. Luukkonen, Z. Abdollahnejad, J. Yliniemi, P. Kinnunen, and M. Illikainen, “One-part alkali-activated materials: A review,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 103, no. July, pp. 21–34, 2018, doi: 10.1016/j.cemconres.2017.10.001.
- [10] B. Qu, A. Martin, J. Y. Pastor, A. Palomo, and A. Fernández-Jiménez, “Characterisation of pre-industrial hybrid cement and effect of pre-curing temperature,” *Cem. Concr. Compos.*, vol. 73, pp. 281–288, 2016, doi: 10.1016/j.cemconcomp.2016.07.019.

- [11] C. Ruiz-Santaquiteria, A. Fernández-Jiménez, J. Skibsted, and A. Palomo, "Clay reactivity: Production of alkali activated cements," *Appl. Clay Sci.*, vol. 73, no. 1, pp. 11–16, 2013, doi: 10.1016/j.clay.2012.10.012.
- [12] H. F. W. Taylor, "Cement chemistry," *Cem. Chem.*, 1997, doi: 10.1680/cc.25929.
- [13] S. H. K. W. et al Kosmatka, *Diseño y control de mezclas de Concreto*, vol. Primera Ed. 2004.
- [14] A. M<sup>a</sup>, F. Jiménez, Á. Palomo, S. María, and L. R. Cervantes, "La Activación Alcalina Como Procedimiento Para El Desarrollo De Nuevos Cementos Belíticos María José Sánchez Herrero Programa De Doctorado En Ciencias," p. 376, 2017, [Online]. Available:[http://e-spacio.uned.es/fez/eserv/tesisuned:ED-Pg-Ciencias-Mjsanchez/SANCHEZ\\_HERRERO\\_MariaJose\\_tesis.pdf](http://e-spacio.uned.es/fez/eserv/tesisuned:ED-Pg-Ciencias-Mjsanchez/SANCHEZ_HERRERO_MariaJose_tesis.pdf).
- [15] I. Bolaños-Vásquez, R. Trauchessec, J. I. Tobón, and A. Lecomte, "Influence of the ye'elimite/anhydrite ratio on PC-CSA hybrid cements," *Mater. Today Commun.*, vol. 22, 2020, doi: 10.1016/j.mtcomm.2019.100778.
- [16] P. Chaunsali and P. Mondal, "Influence of mineral admixtures on early-age behavior of calcium sulfoaluminate cement," *ACI Mater. J.*, vol. 112, no. 1, pp. 59–68, 2015, doi: 10.14359/51687240.
- [17] M. García-Maté, A. G. De La Torre, L. León-Reina, M. A. G. Aranda, and I. Santacruz, "Hydration studies of calcium sulfoaluminate cements blended with fly ash," *Cem. Concr. Res.*, vol. 54, pp. 12–20, 2013, doi: 10.1016/j.cemconres.2013.07.010.
- [18] M. García-Maté, A. G. De La Torre, L. León-Reina, E. R. Losilla, M. A. G. Aranda, and I. Santacruz, "Effect of calcium sulfate source on the hydration of calcium sulfoaluminate eco-cement," *Cem. Concr. Compos.*, vol. 55, pp. 53–61, 2015, doi: 10.1016/j.cemconcomp.2014.08.003.
- [19] C. Shi, A. F. Jiménez, and A. Palomo, "New cements for the 21st century: The pursuit of an alternative to Portland cement," *Cem. Concr. Res.*, vol. 41, no. 7, pp. 750–763, 2011, doi: 10.1016/j.cemconres.2011.03.016.
- [20] J. C. E. B. . M. Gallardo H.1, J. M. Almanza R.1, D. A. Cortés H.1, "Comportamiento mecánico y químico de cementos de sulfoaluminato de calcio obtenido a partir de desechos industriales," *Alconpat*, vol. 7, no. Maio-Agosto, pp. 186–199, 2016, [Online]. Available:<http://www.mda.cinvestav.mx/alconpat/revista/documentos/Revista>  
ALCONPAT, Volumen 1, Numero 1, Enero-Abril 2011/Revista ALCONPAT, Volumen 1,

Numero 1, Enero-Abril 2011.pdf.

- [21] S. Ioannou, K. Paine, L. Reig, and K. Quillin, "Performance characteristics of concrete based on a ternary calcium sulfoaluminate-anhydrite-fly ash cement," *Cem. Concr. Compos.*, vol. 55, pp. 196–204, 2015, doi: 10.1016/j.cemconcomp.2014.08.009.
- [22] I. Mehdipour and K. H. Khayat, "Enhancing the performance of calcium sulfoaluminate blended cements with shrinkage reducing admixture or lightweight sand," *Cem. Concr. Compos.*, vol. 87, pp. 29–43, 2018, doi: 10.1016/j.cemconcomp.2017.12.001.
- [23] P. Chaunsali and P. Mondal, "Physico-chemical interaction between mineral admixtures and OPC-calcium sulfoaluminate (CSA) cements and its influence on early-age expansion," *Cem. Concr. Res.*, vol. 80, pp. 10–20, 2016, doi: 10.1016/j.cemconres.2015.11.003.
- [24] F. P. Glasser and L. Zhang, "High-performance cement matrices based on calcium sulfoaluminate-belite compositions," *Cem. Concr. Res.*, vol. 31, no. 12, pp. 1881–1886, 2001, doi: 10.1016/S0008-8846(01)00649-4.
- [25] T. Desbois, R. Le Roy, A. Pavoine, G. Platret, A. Feraille, and A. Alaoui, "Effect of gypsum content on sulfoaluminate mortars stability," *Eur. J. Environ. Civ. Eng.*, vol. 14, no. 5, pp. 579–597, 2010, doi: 10.1080/19648189.2010.9693248.
- [26] I. A. Chen, C. W. Hargis, and M. C. G. Juenger, "Understanding expansion in calcium sulfoaluminate-belite cements," *Cem. Concr. Res.*, vol. 42, no. 1, pp. 51–60, 2012, doi: 10.1016/j.cemconres.2011.07.010.
- [27] J. Bizzozero, "Hydration and dimensional stability of calcium aluminate cement based systems," vol. 6336, 2014.
- [28] M. García-Maté, I. Santacruz, Á. G. De La Torre, L. León-Reina, and M. A. G. Aranda, "Rheological and hydration characterization of calcium sulfoaluminate cement pastes," *Cem. Concr. Compos.*, vol. 34, no. 5, pp. 684–691, 2012, doi: 10.1016/j.cemconcomp.2012.01.008.
- [29] P. Chaunsali and P. Mondal, "Early-age volume change and hydration of expansive cements," *Proc. 10th fib Int. PhD Symp. Civ. Eng.*, vol. C, no. July, pp. 117–122, 2014.
- [30] M. J. Sánchez-Herrero, A. Fernández-Jiménez, and A. Palomo, "C4A3Š hydration in different alkaline media," *Cem. Concr. Res.*, vol. 46, pp. 41–49, 2013, doi: 10.1016/j.cemconres.2013.01.008.
- [31] F. Winnefeld and S. Barlag, "Calorimetric and thermogravimetric study on the influence

- of calcium sulfate on the hydration of ye'elimite," *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 101, no. 3, pp. 949–957, 2010, doi: 10.1007/s10973-009-0582-6.
- [32] M. Dovál, M. Palou, and V. Kovár, "Heat evolution and mechanism of hydration in CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SO<sub>3</sub> system," *Ceram. - Silikaty*, vol. 49, no. 2, pp. 104–108, 2005.
- [33] B. Lothenbach, K. Scrivener, and R. D. Hooton, "Supplementary cementitious materials," *Cem. Concr. Res.*, vol. 41, no. 12, pp. 1244–1256, 2011, doi: 10.1016/j.cemconres.2010.12.001.
- [34] P. C. Aïtcin, *Supplementary cementitious materials and blended cements*. Elsevier Ltd, 2016.
- [35] E. Aprianti, P. Shafigh, S. Bahri, and J. N. Farahani, "Supplementary cementitious materials origin from agricultural wastes - A review," *Constr. Build. Mater.*, vol. 74, pp. 176–187, 2015, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2014.10.010.
- [36] M. Torres-Carrasco and F. Puertas, "La activación alcalina de diferentes aluminosilicatos como una alternativa al Cemento Portland: cementos activados alcalinamente o geopolímeros," *Rev. Ing. Constr.*, vol. 32, no. 2, pp. 5–12, 2017, doi: 10.4067/s0718-50732017000200001.
- [37] M. Ossa M. and H. Jorquera S., "Cementos con cenizas volantes," *Mater. Construcción*, vol. 34, no. 193, pp. 3–17, 1984, doi: 10.3989/mc.1984.v34.i193.956.
- [38] ASTM C 618, "Standard Specification for Coal Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use in Concrete, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2012, [www.astm.org](http://www.astm.org)," *ASTM Int.*, pp. 1–5, 2014, doi: 10.1520/C0618.
- [39] S. U. Khan, M. F. Nuruddin, T. Ayub, and N. Shafiq, "Effects of different mineral admixtures on the properties of fresh concrete," *Sci. World J.*, vol. 2014, 2014, doi: 10.1155/2014/986567.
- [40] A. Palomo, P. Krivenko, I. Garcia-Lodeiro, E. Kavalerova, O. Maltseva, and A. Fernández-Jiménez, "A review on alkaline activation: new analytical perspectives ; Activación alcalina: Revisión y nuevas perspectivas de análisis," *Mater. construcción*, vol. 64, no. 315, p. 22, 2014, doi: 10.3989/mc.2014.00314.
- [41] A. Fernández-Jiménez, A. Palomo, I. Sobrados, and J. Sanz, "The role played by the reactive alumina content in the alkaline activation of fly ashes," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 91, no. 1–3, pp. 111–119, 2006, doi: 10.1016/j.micromeso.2005.11.015.

- [42] L. Kanamarlapudi, K. B. Jonalagadda, D. C. K. Jagarapu, and A. Eluru, "Different mineral admixtures in concrete: a review," *SN Appl. Sci.*, vol. 2, no. 4, 2020, doi: 10.1007/s42452-020-2533-6.
- [43] S. Donatello, A. Fernández-Jimenez, and A. Palomo, "Very high volume fly ash cements. Early age hydration study using Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> as an activator," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 96, no. 3, pp. 900–906, 2013, doi: 10.1111/jace.12178.
- [44] K.-Y. Show, J.-H. Tay, and D.-J. Lee, *Cement Replacement Materials*. 2018.
- [45] L. Espinoza and I. Escalante, "Comparación de las propiedades del concreto utilizando escoria de alto horno como reemplazo parcial y total del cemento Pórtland ordinario," *Nexo Rev. Científica*, vol. 21, no. 01, pp. 11–18, 1970, doi: 10.5377/nexo.v21i01.405.
- [46] T. Chappex and K. Scrivener, "Alkali fixation of C-S-H in blended cement pastes and its relation to alkali silica reaction," *Cem. Concr. Res.*, vol. 42, no. 8, pp. 1049–1054, 2012, doi: 10.1016/j.cemconres.2012.03.010.
- [47] S. Wang, L. Lu, and C. Chen, "Effects of fly ash and slag on the hydration process of alitebarium calcium sulphoaluminate cement," *Procedia Eng.*, vol. 27, no. 2011, pp. 261–268, 2012, doi: 10.1016/j.proeng.2011.12.452.
- [48] Y. M. Liew *et al.*, "Influence of solids-to-liquid and activator ratios on calcined kaolin cement powder," *Phys. Procedia*, vol. 22, pp. 312–317, 2011, doi: 10.1016/j.phpro.2011.11.049.
- [49] M. Jafari Nadoushan and A. A. Ramezani pour, "The effect of type and concentration of activators on flowability and compressive strength of natural pozzolan and slag-based geopolymers," *Constr. Build. Mater.*, vol. 111, pp. 337–347, 2016, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2016.02.086.
- [50] S. . Bachhav, S. . Dubey, and S. Jain, "Effect of Geopolymer on Strength of Concrete," *Int. J. Civ. Eng.*, vol. 3, no. 1, pp. 34–41, 2016, doi: 10.14445/23488352/ijce-v3i1p105.
- [51] J. L. Provis, "Alkali-activated materials," *Cem. Concr. Res.*, vol. 114, pp. 40–48, 2018, doi: 10.1016/j.cemconres.2017.02.009.
- [52] K. Komnitsas and D. Zaharaki, "Geopolymerisation: A review and prospects for the minerals industry," *Miner. Eng.*, vol. 20, no. 14, pp. 1261–1277, 2007, doi: 10.1016/j.mineng.2007.07.011.
- [53] B. Tempest, O. Sanusi, J. Gergely, V. Ogunro, and D. Weggel, "Compressive strength and embodied energy optimization of fly ash based geopolymer concrete," *3rd World*

*Coal Ash, WOCA Conf. - Proc.*, no. November 2014, 2009.

- [54] A. M. Mustafa Al Bakri, H. Kamarudin, M. Bnhussain, A. R. Rafiza, and Y. Zarina, "Effect of Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>/NaOH ratios and NaOH molarities on compressive strength of fly-ash-based geopolymer," *ACI Mater. J.*, vol. 109, no. 5, pp. 503–508, 2012, doi: 10.14359/51684080.
- [55] A. Sathonsaowaphak, P. Chindaprasirt, and K. Pimraksa, "Workability and strength of lignite bottom ash geopolymer mortar," *J. Hazard. Mater.*, vol. 168, no. 1, pp. 44–50, 2009, doi: 10.1016/j.jhazmat.2009.01.120.
- [56] M. Criado, A. F. Jiménez, and A. Palomo, "Effect of sodium sulfate on the alkali activation of fly ash," *Cem. Concr. Compos.*, vol. 32, no. 8, pp. 589–594, 2010, doi: 10.1016/j.cemconcomp.2010.05.002.
- [57] B. C. McLellan, R. P. Williams, J. Lay, A. Van Riessen, and G. D. Corder, "Costs and carbon emissions for geopolymer pastes in comparison to ordinary portland cement," *J. Clean. Prod.*, vol. 19, no. 9–10, pp. 1080–1090, 2011, doi: 10.1016/j.jclepro.2011.02.010.
- [58] G. Kovalchuk, A. Fernández-Jiménez, and A. Palomo, "Alkali-activated fly ash: Effect of thermal curing conditions on mechanical and microstructural development - Part II," *Fuel*, vol. 86, no. 3, pp. 315–322, 2007, doi: 10.1016/j.fuel.2006.07.010.
- [59] G. Görhan, R. Aslaner, and O. Şinik, "The effect of curing on the properties of metakaolin and fly ash-based geopolymer paste," *Compos. Part B Eng.*, vol. 97, pp. 329–335, 2016, doi: 10.1016/j.compositesb.2016.05.019.
- [60] L. Pelletier, F. Winnefeld, and B. Lothenbach, "The ternary system Portland cement-calcium sulphoaluminate clinker-anhydrite: Hydration mechanism and mortar properties," *Cem. Concr. Compos.*, vol. 32, no. 7, pp. 497–507, 2010, doi: 10.1016/j.cemconcomp.2010.03.010.
- [61] I. Garcia-Lodeiro, A. Palomo, A. Fernández-Jiménez, and D. E. MacPhee, "Compatibility studies between N-A-S-H and C-A-S-H gels. Study in the ternary diagram Na<sub>2</sub>O-CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O," *Cem. Concr. Res.*, vol. 41, no. 9, pp. 923–931, 2011, doi: 10.1016/j.cemconres.2011.05.006.
- [62] J. F. Rivera, R. M. De Gutierrez, J. M. Mejia, and M. Gordillo, "Hybrid cement based on the alkali activation of by-products of coal," *Rev. la Constr.*, vol. 13, no. 2, pp. 31–39, 2014, doi: 10.4067/s0718-915x2014000200004.

- [63] I. García-Lodeiro, A. Fernández-Jiménez, and A. Palomo, "Variation in hybrid cements over time. Alkaline activation of fly ash-portland cement blends," *Cem. Concr. Res.*, vol. 52, pp. 112–122, 2013, doi: 10.1016/j.cemconres.2013.03.022.
- [64] M. J. Sánchez-Herrero, A. Fernández-Jiménez, and A. Palomo, "Studies about the hydration of hybrid 'alkaline-belite' cement," *Front. Mater.*, vol. 6, no. April, pp. 1–9, 2019, doi: 10.3389/fmats.2019.00066.
- [65] K. Ogawa and D. M. Roy, "C4A3S hydration, ettringite formation, and its expansion mechanism: II. Microstructural observation of expansion," *Cem. Concr. Res.*, vol. 12, no. 1, pp. 101–109, 1982, doi: 10.1016/0008-8846(82)90104-1.
- [66] M. T. Palou and J. Majling, "Effects of sulphate, calcium and aluminum ions upon the hydration of sulfoaluminate belite cement," *J. Therm. Anal.*, vol. 46, no. 2, pp. 549–556, 1996, doi: 10.1007/BF02135034.
- [67] L. U. D. Tambara, M. Cheriaf, J. C. Rocha, A. Palomo, and A. Fernández-Jiménez, "Effect of alkalis content on calcium sulfoaluminate (CSA) cement hydration," *Cem. Concr. Res.*, vol. 128, no. November 2019, p. 105953, 2020, doi: 10.1016/j.cemconres.2019.105953.
- [68] Y. Zhang and J. Chang, "Microstructural evolution of aluminum hydroxide gel during the hydration of calcium sulfoaluminate under different alkali concentrations," *Constr. Build. Mater.*, vol. 180, pp. 655–664, 2018, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2018.06.010.
- [69] T. Modulus, C. Modulus, H. Rates, and S. Rates, "Standard Practice for," vol. 92, no. October 2004, pp. 6–8, 2005, doi: 10.1520/C0305-06.2.
- [70] ASTM C31/C31M-09, "Standard Practice for Making and Curing Concrete Test Specimens in the Field," *Am. Soc. Test. Mater.*, pp. 1–8, 2016, doi: 10.1520/C0031.
- [71] A. C109/109M-16a, "Standard test method for compressive strength of hydraulic cement mortars (Using 2-in. or cube specimens)," *Annu. B. ASTM Stand.*, pp. 1–10, 2016, doi: 10.1520/C0109.
- [72] F. Spanish and M. Faraldos, *Técnicas de análisis y caracterización de Técnicas de análisis y caracterización de MaTeriales Marisol Faraldos*, no. September. 2014.
- [73] A. P. and P. C. F. Pacheco-Torgal, J. A. Labrincha, C. Leonelli, *Handbook of Alkaliactivated Cements, Mortars and Concretes*. amsterdam • boston • cambridge • heidelberg london • new york • oxford • paris • san diego san francisco • singapore • sydney • tokyo: Woodhead Publishing Limited, 2015.



- [74] F. Puertas, "Cementos de escorias activadas alcalinamente:Situacion actual y perspectivas de futuro," vol. 45, no. c, pp. 53–64, 1995, [Online]. Available: [https://www.researchgate.net/profile/F\\_Puertas/publication/47787985\\_Cementos\\_de\\_escorias\\_activadas\\_alcalinamente\\_Situacion\\_actual\\_y\\_perspectivas\\_de\\_futuro/links/0912f50efc9dbad4c5000000/Cementos-de-escorias-activadas-alcalinamente-Situacion-actual-y-persp](https://www.researchgate.net/profile/F_Puertas/publication/47787985_Cementos_de_escorias_activadas_alcalinamente_Situacion_actual_y_perspectivas_de_futuro/links/0912f50efc9dbad4c5000000/Cementos-de-escorias-activadas-alcalinamente-Situacion-actual-y-persp).
- [75] B. Qu, A. Martín, J. Y. Pastor, A. Palomo, and A. Fernández Jiménez, "Microstructural characterisation of hybrid cement after exposure to high temperatures," *Constr. Build. Mater.*, vol. 262, pp. 1–10, 2020, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2020.120843.
- [76] K. Scrivener, R. Snellings, and B. Lothenbach, *A Practical Guide to Microstructural Analysis of Cementitious Materials*. 2018.
- [77] S. Singh, R. Podar, S. Dadu, G. Kulkarni, and R. Purba, "Solubility of a new calcium silicate-based root-end filling material," *J. Conserv. Dent.*, vol. 18, no. 2, pp. 149–153, 2015, doi: 10.4103/0972-0707.153053.